

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5 C08L 23/00, 51/06, 71/12 C08L 25/00, 21/00, C08K 5/32	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/19762 (43) 国際公開日 1991年12月26日 (26. 12. 1991)
--	----	--

(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00759
(22) 国際出願日 1990年6月11日 (11. 06. 90)

(81) 指定国
BE (欧州特許), BR, CA, DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許),
IT (欧州特許), JP, KR, NL (欧州特許), US.

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

住友化学工業株式会社

(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) (JP/JP)

〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)

安倍博臣 (ABE, Hiroomi) (JP/JP)

〒281 千葉県千葉市長沼町251-75 Chiba, (JP)

藤井文志 (FUJII, Takeshi) (JP/JP)

〒299-11 千葉県君津郡袖ヶ浦町久保田2848-19 Chiba, (JP)

山本正志 (YAMAMOTO, Masashi) (JP/JP)

〒299-01 千葉県市原市有秋台西1-9-922 Chiba, (JP)

八尾真一 (YACHIGO, Shinichi) (JP/JP)

〒561 大阪府豊中市曾根東町2-10-5-406 Osaka, (JP)

長崎英雄 (NAGASAKI, Hideo) (JP/JP)

〒533 大阪府大阪市東淀川区井高野4-7-7 Osaka, (JP)

乾 直樹 (INUI, Naoki) (JP/JP)

〒639-11 奈良県大和郡山田町1598 Nara, (JP)

(74) 代理人

弁理士 三宅正夫, 外 (MIYAKE, Masao et al.)

〒100 東京都千代田区有楽町1丁目7番1号

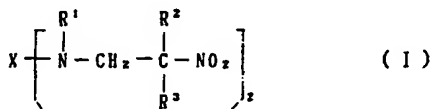
有楽町電気ビル506号室 Tokyo, (JP)

添付公開書類

国際調査報告書

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物



(57) Abstract

A thermoplastic resin composition comprising: 100 parts by weight of a composition composed of 95 to 5 % by weight of at least one polyolefin resin (A) selected from the group consisting of homopolymers and copolymers of ethylene or an α -olefin and products of modification thereof with a polyfunctional compound (E) or an unsaturated monomer (L) and 5 to 95 % by weight of at least one polyphenylene ether resin (B) selected from the group consisting of polyphenylene ether, products of modification thereof with the compound (E) or the monomer (L), and compositions comprising the same and an aromatic vinyl polymer resin (M), and 0.001 to 10 parts by weight of a dinitro diamine (D) of general formula (I), wherein X represents a divalent open-chain aliphatic, cycloaliphatic or aromatic group which may contain halogen or oxygen therein; R¹ represents hydrogen or an open-chain aliphatic, cycloaliphatic or aromatic group provided that two nitrogen atoms may be bound to each other through X and R¹ to form a ring R¹ when both X and R¹ are open-chain aliphatic groups; and R² and R³ represent each independently hydrogen or an alkyl group having 1 to 12 carbon atoms, or R² and R³ may be combined together to form a ring.

* 通って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

(57) 要約

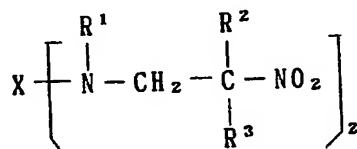
エチレンもしくは α -オレフ

体及びこれらを多官能性化合物、独重合体または共重合
によって変性した変性物から、 m は不飽和単量体 (L)

レフィン系樹脂 (A) 95 ~ 5 ぐとも1つのポリオ
ポリフェニレンエーテル、その、

る変性物及びこれらと芳香族ビニルまたは (L) によ
物から選ばれた少なくとも1つのポリ (M) との組成
脂 (B) 5 ~ 95 重量%からなる組成エーテル系樹

下記一般式 (I) のジニトロジアミン
10 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組



(式中、Xは2価の鎖状脂肪族基、環状脂肪族基ま
基であって、基中にハロゲンまたは酸素を含んでいて
 R^1 は水素原子、鎖状脂肪族基、環状脂肪族基または芳香
であるが、Xおよび R^1 がいずれも鎖状脂肪族基である場合
Xと R^1 とを介して窒素原子同士が結合して環を形成してい
もよい。 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に水素原子または炭素
数1 ~ 12のアルキル基であり、 R^2 と R^3 が結合して環を形
成していてもよい。)

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロバキア
DE ドイツ
DK デンマーク

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GI ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大 民 国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル

ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャド
TG トーゴ
US 米国

- 1 -

明 細 書

熱 可 塑 性 樹 脂 組 成 物

< 技術分野 >

本発明は射出成形、押出成形、中空成形等により成形品、シート等として利用できる樹脂組成物に関するものである。

更に詳しくは、ポリオレフィン系樹脂およびポリフェニレンエーテル系樹脂からなる、機械的強度のバランスおよび耐薬品性などに優れた樹脂組成物に関するものである。

< 背景技術 >

10 ポリオレフィンは成形加工性、強靱性、耐水性、耐有機溶媒性、耐薬品性などに優れ、低比重で安価であることから、各種成形品やフィルム、シート等に従来から広く利用されている。

しかし、一般にポリオレフィンは、耐熱性、剛性がそれ程高くなく、新規な用途開拓をはかるためには、これらを更に改良する
15 ことが望ましい。

一方、ポリフェニレンエーテルは、優れた耐熱性、剛性を有するが、成形加工性、耐溶剤性に難点があるためその利用範囲が限定されている。これの成形加工性、衝撃強度等を改良する目的でスチレン系樹脂とブレンドされ、利用されているが、耐溶剤性に
20 難点があり、その利用範囲にも限界があり、例えば、ガソリン容器等の油性溶剤に対する耐性の要求される分野には適していない。

ポリオレフィンとポリフェニレンエーテルのそれぞれの長所を兼ね備え、欠点を補う目的で、種々のブレンド組成物が提案されており、例えば加工性や抗張力の改良を目的とした組成物（特公
25 昭42-7069号公報）があるが、工業分野で要求される比較的高い機械的強度レベルを必ずしも満足し得ない。また、更にポリオレフィンとポリフェニレンエーテルの相溶性を改善し、機械的強度

の向上を図ることを目的として、例えば、スチレンとブタジエンのブロック共重合体ないしは、これらの水素添加物を配合して成る組成物（特開昭53-71158号、特開昭54-88950号、特開昭59-100159号各公報等）、更にこれらの成分に無機フィラーを加えてなる組成物（特開昭58-103556号公報）等が提案されている。

これらによると成形加工性と機械的強度は改善され得るが、ポリオレフィンの配合量が少ない、もしくは、マトリックス（連続相）がポリフェニレンエーテルないしはこれとスチレン系樹脂との組み合わせよりなるという理由から、ポリオレフィンの持つ耐有機溶剤性が充分発揮されない。また、ポリフェニレンエーテルに20重量%を超える多量のポリオレフィンを配合し、更に相溶化作用を持つものとしてアルケニル芳香族化合物と共役ジエンよりなるジブロック共重合体ないしはラジアルテレブロック共重合体およびこれらの水素添加重合体を加えてなる組成物（特開昭58-103557号、特開昭60-76547号各公報）や、特公昭56-22544号公報には、スチレン系化合物をポリオレフィンにグラフトした後、ポリフェニレンエーテルに配合する技術が、また、特開昭57-108153号および同58-225150号公報には、グリシジルメタクリレート等が共重合されたポリオレフィンをポリフェニレンエーテルに配合する技術が、それぞれ開示されている。さらには、特開昭60-260449号公報には、ポリフェニレンエーテルにグリシジル基を有する重合体とグリシジル基と反応し得る基を有するポリオレフィンの両者を配合する技術が、特開昭61-47745号公報には、ポリフェニレンエーテルにグリシジル（メタ）アクリレートとオレフィンとの共重合体にスチレン系化合物を重合させて得られる変性共重合体を配合する技術が、特開昭63-128056号公報には、変性ポリフェニレンエーテルと変性ポリオレフィンに特定の構造

の結合剤を配合する技術が開示されている。

しかしながら、これらの従来技術は、ポリフェニレンエーテルとポリオレフィンとの相溶性は、必ずしも充分満足できるものではなく、その結果、耐溶剤性および機械的強度の改良は不充分であり、実用上満足しうる材料が得られていないのが現状である。

< 発明の開示 >

本発明は前述のような現状に鑑み、新規な配合剤を開発することにより、充分な耐有機溶剤性と高い機械的物性バランス、成形加工性を兼ね備えたポリオレフィン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂を含む樹脂組成物を得ようとするものである。

本発明者らは、従来のポリオレフィン-ポリフェニレンエーテル配合物に関する機械的物性面の不十分な点を補い改良すべく、各種のポリオレフィン、ポリフェニレンエーテルおよび各種の配合成分について検討を行った結果、特定のジニトロジアミン類を配合することにより、ポリオレフィンとポリフェニレンエーテルとの相溶性が改良され、衝撃強度を中心とした機械的物性バランスおよび耐溶剤性に優れた樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

- (1) ポリオレフィン系樹脂 (A) 95～5重量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂 (B) 5～95重量%、およびジニトロジアミン類 (D) を (A) + (B) 100重量部に対して0.001～10重量部配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、および、ここで (A)、(B) および (D) は下記に示す通りである。

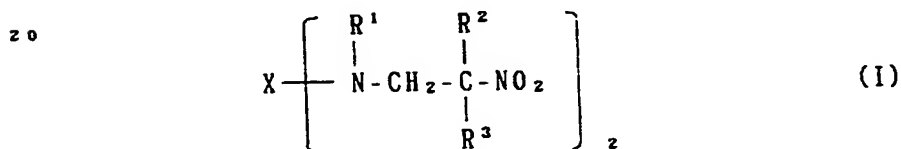
(A) : エチレンまたは α -オレフィンの単独重合体およびこれらの単量体から選ばれた2種以上からなる共重合体から選

ばれるポリオレフィン、およびこれらのポリオレフィンをラジカル開始剤の存在下または不存在下で、変性剤により変性して得られる変性ポリオレフィンから選ばれる少なくとも1つ。

5 該変性剤は分子内にカルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、アミノ基又は水酸基の一種以上を有する多官能性化合物(E)、および該多官能性化合物(E)以外の不飽和単量体(L)から選ばれる少なくとも1種。

10 (B) : ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルをラジカル開始剤の存在下または不存在下で前記変性剤により変性して得られる変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルと芳香族ビニル重合体、芳香族ビニル化合物と他の単量体との共重合体およびゴム変性芳香族ビニル
15 重合体から選ばれる少なくとも1つの芳香族ビニル重合体樹脂(M)からなる組成物および変性ポリフェニレンエーテルと少なくとも1つの芳香族ビニル重合体樹脂(M)からなる組成物から選ばれる少なくとも1つ。

(D) : 一般式(I)で表わされるジニトロジアミン類。



25 (式中、Xは2価の鎖状脂肪族基、環状脂肪族基または芳香族基であって、基中にハロゲンまたは酸素を含んでいてもよい。R¹は水素原子、鎖状脂肪族基、環状脂肪族基または芳香族基であるが、XおよびR¹がいずれも鎖状脂肪

- 5 -

族基である場合は、XとR¹とを介して窒素原子が結合して環を形成してもよい。R²およびR³はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、R²とR³が結合して環を形成していてもよい。)

- 5 (2) ポリオレフィン系樹脂(A) 94～2重量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂(B) 2～94重量%、ゴム様物質(C) 1～50重量%、およびジニトロジアミン類(D)を(A)+(B)+(C) 100重量部に対して0.001～10重量部配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

ここで(C)は下記に示す通りである。

- (C) : 20～25℃で弾性体である天然もしくは合成の弾性重合体およびこれらをラジカル開始剤の存在下または不存在下で(1)に記載の変性剤により変性して得られる変性弾性重合体
- 15 1.5 合体が選ばれる少なくとも1つ。

さらに、本発明を実施態様に基づき具体的に説明すると以下の通りである。すなわち、本発明は、

- (3) ポリオレフィン系樹脂(A) 95～5重量%およびポリフェニレンエーテル系樹脂(B) 5～95重量%からなる組成物
- 20 (R-1) 100重合部に対してジニトロジアミン類(D)を0.001～10重量部配合してなる(1)記載の熱可塑性樹脂組成物、
- (4) ポリオレフィン系樹脂(A) 94～2重量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂(B) 2～94重量%およびゴム様物質(C)
- 25 1～50重量%からなる組成物(R-2) 100重量部に対してジニトロジアミン類(D)を0.001～10重量部配合してなる(2)記載の熱可塑性樹脂組成物、

新たな用紙

- (5) (3)に記載の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対して、さらにポリオレフィンを 1～1800 重量部および／または弾性重合体を 1～100 重量部配合してなりかつ該ポリオレフィンの量が組成物 (R-1) のポリオレフィン系樹脂 (A) との合計量に対して 95 重量%未満である(1)または(2)記載の熱可塑性樹脂組成物、
- (6) (4)に記載の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対して、さらにポリオレフィンを 1～1800 重量部および／または弾性重合体を 1～100 重量部配合してなり、かつ該ポリオレフィンの量が組成物 (R-2) のポリオレフィン系樹脂 (A) との合計量に対して 95 重量%未満であり、該弾性重合体の量が組成物 (R-2) のゴム様物質 (C) との合計量に対して 95 重量%未満である(2)記載の熱可塑性樹脂組成物、
- (7) (3)に記載の組成物 (R-1) 100 重量部に対して、不飽和単量体 (L) 0.01～20 重量部を含みまたは含まざる多官能性化合物 (E) 0.01～20 重量部と、ラジカル開始剤 0.001～10 重量部とを配合して熔融混練により組成物 (R-3) を製造し、該組成物 (R-3) 100 重量部に対し、ジニトロジアミン類 (D) を 0.001～10 重量部配合してなる(1)記載の熱可塑性樹脂組成物、
- (8) (4)に記載の組成物 (R-2) 100 重量部に対して、不飽和単量体 (L) 0.01～20 重量部を含みまたは含まざる多官能性化合物 (E) 0.01～20 重量部と、ラジカル開始剤 0.001～10 重量部とを配合して、熔融混練により組成物 (R-4) を製造し、該組成物 (R-4) 100 重量部に対し、ジニトロジアミン類 (D) を 0.001～10 重量部配合してなる(2)記載の熱可塑性樹脂組成物、

- 7 -

- (9) (3)に記載の組成物(R-1) 100重量部に対して、不飽和単量体(L) 0.01~20重量部を含みまたは含まざる多官能性化合物(E) 0.01~20重量部と、ラジカル開始剤0.001~10重量部とを配合して熔融混練により組成物(R-3)を製造し、該組成物(R-3) 100重量部に対し、ジニトロジアミン類(D)を0.001~10重量部、およびポリオレフィンを1~1800重量部および/または弾性重合体を1~100重量部配合してなり、該ポリオレフィンの量が組成物(R-1)のポリオレフィン系樹脂(A)との合計量に対して95重量%未満である(1)または(2)記載の熱可塑性樹脂組成物、
- (10) (4)に記載の組成物(R-2) 100重量部に対して、不飽和単量体(L) 0.01~20重量部を含みまたは含まざる多官能性化合物(E) 0.01~20重量部と、ラジカル開始剤0.001~10重量部とを配合して、熔融混練により組成物(R-4)を製造し、該組成物(R-4) 100重量部に対し、ジニトロジアミン類(D)を0.001~10重量部、およびポリオレフィンを1~1800重量部および/または弾性重合体を1~100重量部配合してなり、かつ該ポリオレフィンの量が組成物(R-2)のポリオレフィン系樹脂(A)との合計量に対して95重量%未満であり、該弾性重合体の量が組成物(R-2)のゴム様物質(C)との合計量に対して95重量%未満である(2)記載の熱可塑性樹脂組成物、および
- (11) ポリオレフィンが、結晶性プロピレンホモポリマー、プロピレンとエチレンおよび/または少なくとも1種の他の α -オレフィンが6モル%以下とを共重合させた結晶性プロピレン/ α -オレフィンランダムコポリマーおよび第1セグメントとしてプロピ

- 7 / 1 -

レンホモポリマー部分、またはエチレンおよび／または少なくとも1つの他の α -オレフィンが6モル%以下のプロピレン/ α -オレフィンランダムコポリマー部分を有し、第2セグメントとしてエチレンおよび／または少なくとも1つの他の α -オレフィンが10モル%以上のプロピレン/ α -オレフィンランダムコポリマー部分を有する結晶性プロピレン/ α -オレフィンブロックコポリマーから選ばれる少なくとも1つの結晶性ポリプロピレンである(1)または(2)記載の熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

本発明におけるポリオレフィン系樹脂(A)とは、エチレンまたは α -オレフィンの単独重合体およびこれらの単量体から選ばれた2種以上の共重合体から選ばれるポリオレフィン、およびこれらのポリオレフィンをラジカル開始剤の存在下または不存在下

で、変性剤により変性して得られる変性ポリオレフィンから選ばれる少なくとも1つである。

ポリオレフィンとは、結晶性のオレフィン重合体であり、具体的には、たとえば、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度
5 度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、プロピレン-エチレン共重合体、エチレン-ブテン-1-共重合体、エチレン-ペンテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、ポリ-4-メチルペンテン-1等のオレフィン自身の重合体；優位量のオレフィンとこれに共重合可能なビニル単量体（たとえば、アクリル酸エ
10 ステル類、メタクトル酸エステル類、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、グリシジル（メタ）アクリレート等）との共重合体を挙げることができる。共重合は、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合、いずれも可能である。これらは単独
15 でも、2種以上の混合物としても用いることができる。これらのポリオレフィンのうち、ポリエチレンおよびポリプロピレンが好ましく、特に好ましいものはポリプロピレンおよびプロピレン-エチレンのランダム共重合体およびブロック共重合体である。

これらのポリオレフィンは、当業者に公知の方法、たとえば、「エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド
20 ・テクノロジー」（ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY）6巻、275頁（1967年刊）および11巻、597頁（1969年刊）〔ジョン・ウイリー・アンド・サンズ社（John Wiley & Sons, Inc.）〕に記載の方法で製造される。

本発明においてポリプロピレンとは結晶性ポリプロピレンであり、結晶性プロピレンホモポリマーのほかに第1工程でプロピレン
25 を重合させるか、またはポリプロピレンと、エチレンおよび／またはたとえばブテン-1のような少なくとも1種のオレフィン

- 8 / 1 -

の 6 モル % 以下とを共重合させ、第 2 工程でポリプロピレンと、エチレンおよび / またはたとえばブテン - 1 のような少なくとも 1 種の α -オレフィンの 10 モル % とを共重合させて得られる結晶性プロピレンと α -オレフィンとのブロックコポリマー

5

新たな用紙

- 9 -

またはプロピレンとエチレンおよび／または少なくとも１種の他の α -オレフィン（例えばブテン-１、ヘキセン-１）６モル％以下とを共重合させた結晶性プロピレン/ α -オレフィンランダムコポリマー等を含む。

- ５ 結晶性ポリプロピレンは、たとえば、通常チーグラ-ナック型触媒と呼称される三塩化チタンおよびアルキルアルミニウム化合物との組合せ触媒の存在下に反応させて得ることができる。

重合は０℃～３００℃までにわたって実施することができる。

- しかしながらプロピレン等の α -オレフィンの高立体規則性重合
１０ においては、１００℃以上では高度に立体規則性を有する重合体
が得られないなどの理由によって通常０℃～１００℃の範囲で行
うのが好適である。

重合圧力に関しては特に制限はないが、工業的かつ経済的である
という点で３～１００気圧程度の圧力が望ましい。

- １５ 重合法は連続式でもバッチ式でもいずれでも可能である。

- 重合法としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オク
タンの如き不活性炭化水素溶媒によるスラリー重合、生成する重
合体が該不活性炭化水素溶媒に溶解している状態で重合する溶媒
重合、無溶媒による液化モノマー中での塊状重合、ガス状モノマ
ー中での気相重合が可能である。
２０

重合体の分子量を調節するために、水素等の連鎖移動剤を添加
することも可能である。

- 本発明で用いる結晶性ポリプロピレンは、アイソ特異性の
(iospecific) チーグラ-ナック触媒を使用して製造すること
２５ ができる。使用する触媒はアイソ特異性(Isospecificity)が高い
ものが好ましい。

好適に使用できる触媒は、その遷移金属触媒成分が層状の結晶

- 10 -

構造を有する三塩化チタンまたはマグネシウム化合物とチタン化合物との複合固体化合物であり、その典型金属成分が有機アルミニウム化合物である。触媒は第三成分として公知の電子供与性化合物を含むことができる。

- 5 三塩化チタンは四塩化チタンを種々の還元剤によって還元することによって製造されたものを使用することができる。還元剤としてはアルミニウム、チタン等の金属、水素、有機金属化合物などが知られている。金属還元によって製造された三塩化チタンとして代表的なものは、四塩化チタンを金属アルミニウムによって
10 還元し、その後ボールミル、振動ミルなどの装置中で粉碎することによって活性化されたアルミニウムの塩化物を含有する三塩化チタン組成物 (TiCl_3AA) である。アイソ特異性、重合活性および／または粒子性状を向上させる目的で、粉碎時にエーテル、ケトン、エステル、塩化アルミニウム、四塩化チタンなどから選ばれた化合物を共存させることもできる。
15

- 本発明の目的にとって更に好ましい三塩化チタンは、四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元し、得られた三塩化チタン組成物を、エーテル化合物およびハロゲン化合物と同時あるいは逐次的に接触反応させて得られた三塩化チタンである。エーテル
20 化合物は一般式 $\text{R}^1 - \text{O} - \text{R}^2$ (R^1 、 R^2 は炭素数 1 ～ 18 のアルキル基である) を持つもの特にジ-n-ブチルエーテル、ジ-t-アミルエーテルが好ましい。ハロゲンは特にヨウ素、ハロゲン化合物は特に三塩化ヨウ素、ハロゲン化チタン特に四塩化チタン、ハロゲン化炭化水素は特に四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン
25 から選ばれるのが好ましい。有機アルミニウム化合物は一般式 $\text{AlR}^3_n\text{X}_{3-n}$ (R^3 は炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基、X は Cl、Br、I から選ばれるハロゲン、n は $3 \geq n > 1$ を満足する数である)

- 1 1 -

で表されるもの特にジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドが好ましい。

これらの三塩化チタンの製造方法については、特開昭47-34470号、同53-33289号、同53-51285号、同54-11986号、同58-142903号、同60-28405号、同60-228504号、同61-218606号公報等に詳しく述べられている。

遷移金属化合物成分として層状の結晶構造を有する三塩化チタンを使用する場合、典型金属化合物成分として一般式 $AlR^4_mX_{3-m}$ (R^4 は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基、X は Cl、Br、I から選ばれるハロゲン、 m は $3 \geq m > 0$) で表わされる有機アルミニウム化合物が好ましい。本発明の目的にとって特に好ましい有機アルミニウム化合物は、 R^4 がエチルまたはイソブチル基、 m が $2.5 \geq m \geq 1.5$ であるような化合物である。具体的にはジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイドおよびこれらとトリエチルアルミニウムまたはエチルアルミニウムジクロライドとの混合物を例示することができる。後述の第三成分を併用する場合には $3 \geq m \geq 2.5$ あるいは $1.5 \geq m > 0$ の有機アルミニウム化合物も本発明の目的にとって好適に使用することができる。

有機アルミニウム化合物と三塩化チタンの比率は 1 : 1 ~ 1000 : 1 の広範囲のモル比から選ぶことができる。

三塩化チタンと有機アルミニウムとからなる触媒は公知の第三成分を含むことができる。第三成分として ϵ -カプロラクタム、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、トルイル酸メチルなどのエステル化合物、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリブチルなどの亜リン酸エステル、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどのリン酸誘導体などを例示することができる。

第三成分の使用量は化合物によって作用力が異なるので個々の化合物毎に実験的に決定しなければならないが、一般に有機アルミニウムに対し等モル以下である。

触媒の遷移金属固体触媒成分としてマグネシウム化合物とチタニウム化合物との複合固体化合物を使用する場合、典型金属触媒成分としては、有機アルミニウム化合物特に一般式 $\text{AlR}^5_p\text{X}_{3-p}$ (R^5 は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基、X は Cl、Br、I から選ばれたハロゲン、 p は $3 \geq p > 2$) で表わされる化合物が好ましい。具体的にはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびこれらとジエチルアルミニウムクロライドまたはジイソブチルアルミニウムクロライドとの混合物を例示することができる。

触媒は更に電子供与性化合物特に芳香族モノカルボン酸エステルおよび／または $\text{Si}-\text{OR}^6$ 結合を有するケイ素化合物を含むことが好ましい。

15 $\text{Si}-\text{OR}^6$ 結合 (R^6 は炭素数が 1 ~ 20 の炭化水素基である) を有するケイ素化合物は、一般式 $\text{R}^7_a\text{Si}(\text{OR}^6)_{4-a}$ (R^6 および R^7 は炭素数が 1 ~ 20 の炭化水素基、 a は $0 \leq a \leq 3$ の数字を表す。) で表されるアルコキシシラン化合物が好適に使用される。具体例としては、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、等をあげることができる。

該電子供与性化合物は有機アルミニウム化合物 1 モルに対し、

- 1 3 -

1 モル以下、特に 0.05 ～ 1 モルの範囲内で使用されることが好ましい。

マグネシウム化合物とチタン化合物との複合固体化合物としては、四塩化チタンを有機マグネシウム化合物で還元して得たマグネシウムの塩化物を含有する三塩化チタン、あるいは固体のマグネシウム化合物を液相のチタン化合物と接触反応させることによって製造された、いわゆる「担持触媒」を使用する。固体のマグネシウム化合物は電子供与性化合物特に芳香族モノカルボン酸エステル、芳香族ジカルボン酸ジエステル、エーテル化合物、アルコール類および／またはフェノール類を含有するものであることが好ましい。芳香族モノカルボン酸エステルはチタン化合物との接触反応の時に共存させることもできる。

上記マグネシウム化合物とチタン化合物との複合固体化合物については多くの特許公報に記載があるが、本発明の目的にとって好適な触媒については特開昭54-112988号、同54-119586号、同56-30407号、同57-59909号、同57-59910号、同57-59911号、同57-59912号、同57-59914号、同57-59915号、同57-59916号、同54-112982号、同55-133408号、同58-27704号公報等に詳しい記載がある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物が特に耐熱性、剛性、傷付き性等が要求される用途に用いられる場合、結晶性ポリプロピレンとしては結晶性プロピレンホモポリマーまたは結晶性プロピレン/ α -オレフィンブロックコポリマーの第1工程で重合された第1セグメントであるプロピレンホモポリマー部分の沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が0.970以上でかつ沸騰ヘプタン可溶部の含有量が5.0重量%以下であり、かつ20℃キシレン可溶部の含有量が2.0重量%以下である高結晶性ポリプ

ロピレンを用いることが好ましい。

ここで言う沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率、沸騰ヘプタン可溶部の含有量および20℃のキシレンに可溶な重合体の含有量は、次のように決定される。

- 5 結晶性ポリプロピレン5gを沸騰キシレン500mlに完全に溶解させた後、20℃に降温し4時間放置する。その後これを濾別し、20℃キシレン不溶部を分離する。濾液を濃縮、乾固してキシレンを蒸発させ、さらに減圧下60℃で乾燥して、20℃のキシレンに可溶な重合体を得る。この乾燥重量を仕込みサンプル重量
10 量で除した値を百分率で表現したものが20℃キシレン可溶部の含有量である。20℃キシレン不溶部は乾燥された後、沸騰n-ヘプタンで8時間ソックスレー抽出される。この抽出残渣を沸騰ヘプタン不溶部と称し、この乾燥重量を仕込みサンプル重量(5g)から減じた値を仕込みサンプル重量で除した値を百分率で表
15 現したものが、沸騰ヘプタン可溶部の含有量である。

- アイソタクチック・ペンタッド分率とは、A. Zambelli らによって *Macromolecules* 6、925 (1973) に発表されている方法、すなわち¹³C-NMR を使用して測定される結晶性ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖、換言すれば
20 ロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。ただし、NMR吸収ピークの帰属に関しては、その後発刊された *Macromolecules* 8、687(1975) に基づいて行うものである。

- 具体的には¹³C-NMR スペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピー
25 ク中のmmmmピークの面積分率としてアイソタクチック・ペンタッド分率を測定する。この方法により英国 NATIONAL PHYSICAL LABORATORYのNPL 標準物質 CRM No. M19-14 Polypropylene PP/

MWD / 2 のアイソタクチック・ペンタッド分率を測定したところ、
0.944であった。

該高結晶性ポリプロピレンは例えば特開昭60-28405号、同60-
228504号、同61-218606号、同61-287917号公報等に例示の方法
5 で製造することが可能である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物が耐衝撃性が要求される用途に用
いられる場合、結晶性ポリプロピレンは第1工程で重合された第
1セグメントであるプロピレンホモポリマー部分もしくはプロピ
レン/ α -オレフィンランダムコポリマー部分と第2工程で重合
10 された第2セグメントであるプロピレン/ α -オレフィンランダ
ムコポリマー部分からなる結晶性プロピレン/ α -オレフィンブ
ロックコポリマーを用いることが好ましい。

該ブロックコポリマーはスラリー重合法および気相重合法によ
って製造が可能である。特に高い耐衝撃性が要求される用途に用
15 いられる場合、第2セグメント量を多くすることが必要であり気
相重合法によって好適に製造される。

該気相重合法による高耐衝撃性ポリプロピレンは、例えば特開
昭61-287917号公報に例示の方法で製造することが可能である。

該ブロックコポリマーにおいて第1セグメントは、プロピレン
20 ホモポリマー部分またはエチレンおよび／または少なくとも1つ
の他の α -オレフィンが6モル%以下のプロピレン/ α -オレフ
インランダムコポリマー部分を有しているものが好ましい。

第2セグメントはエチレン単独重合部分、またはエチレンもし
くは少なくとも1つの他の α -オレフィンが10モル%以上のプロ
25 ピレン/ α -オレフィンランダムコポリマー部分、

-15/1 -

エチレン含量が10モル%以上のエチレンとプロピレンとのランダムコポリマー部分またはエチレン含量が10モル%以上であって、炭素数4-6の α -オレフィンを含有しもしくは含有しないプロピレンとエチレンとのランダムコポリマー部分が好ましい。

新 紙 吊 紙

- 16 -

第2セグメントは全重合量に対して10～70重量%である。

スラリー重合法では第2セグメント量は10～30重量%、気相重合法では10～70重量%の範囲で好適に製造される。

気相重合法において更に、第2セグメント量の多いプロピレン
5 ブロックコポリマーは特願昭62-256015号に例示の方法で製造が可能であり、超高耐衝撃性の要求される用途に好適に用いられる。

第2セグメントの135℃テトラリン溶媒中での極限粘度は、製造時の生産性、重合体のパウダー性状あるいは第1セグメントの極限粘度によって変える必要があるが、スラリー重合法では概
10 ね3～8 dl/gであり気相重合法では1～5 dl/gである。

本発明における変性ポリオレフィン、ポリオレフィンをラジカル開始剤の存在下または不存在下で、分子内にカルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、アミノ基又は水酸基の一種以上を有する多官能性化合物
15 物(E)、および該多官能性化合物(E)以外の不飽和単量体(L)から選ばれる少なくとも1種の変性剤で変性したものである。これらの変性剤および変性剤の使用量については変性ポリフェニレンエーテルの製造法に関する説明の部分で具体的に記述する。

20 変性ポリオレフィンの製造法としては、公知の方法が用いられ、具体的には、変性ポリフェニレンエーテルの製造法の部分で述べる方法が採用される。

本発明において、変性ポリオレフィンのうち変性ポリプロピレンの好ましい態様の1つとしてポリプロピレンに対し、変性剤
25 (以下グラフトモノマーと略称する)として不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を用い好ましくは芳香族ビニル単量体を併用し、

必要によりラジカル開始剤を共存させることによりグラフト共重合させて得ることができる。以下該変性ポリプロピレンの製造方法について具体的に記述する。

- 芳香族ビニル単量体を共存させグラフト変性することによって
- 5 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体のグラフト量が多く、グラフト変性前後の流動性（メルトフローレート）変化が小さく物性の優れた変性ポリプロピレンが得られる。

グラフトモノマーをポリプロピレンにグラフトする方法は公知の種々の方法を採用することができる。

- 10 たとえば、ポリプロピレンとグラフトモノマーおよびラジカル発生剤を混合し、溶融混練装置内で溶融混練してグラフトさせる方法、ポリプロピレンをキシレンなどの有機溶剤に溶かした後、窒素雰囲気下でラジカル発生剤を加え攪拌下に加熱反応せしめ、
- 15 反応後冷却、洗浄濾過、乾燥してグラフト化ポリプロピレンを得る方法、その他ポリプロピレンにグラフトモノマーの存在下で紫外線や放射線を照射する方法、あるいは酸素やオゾンと接触させる方法等がある。

経済性等を考慮して溶融混練装置内で溶融混練してグラフト共重合する方法が最も好ましく用いられる。

- 20 ポリプロピレンに対し不飽和カルボン酸もしくはその誘導体および不飽和芳香族単量体さらに必要によりラジカル開始剤の共存下で、150～300℃、好ましくは190～280℃の温度、0.3～10分、好ましくは0.5～5分の滞留時間で押出機、バンパーミキサー、ニーダー等を用い溶融混練を行うことができる。
- 25 工業的には一軸および二軸押出機によってベント口部を真空状態に保ち、未反応の成分（不飽和カルボン酸もしくはその誘導体、不飽和芳香族単量体、ラジカル開始剤等）およびそのオリゴマー、

分解物等の副反応生成物を除去しながら、連続的に製造する方法が有利である。また、反応雰囲気は空気中でもよいが、窒素や二酸化炭素などの不活性ガス中が望ましい。なお、得られた変性ポリプロピレンに含まれる微量の未反応成分および副反応生成物をさらに除去するために、60℃以上の温度で加熱処理、溶剤抽出および熔融下に真空引きしたりすることもできる。

また変性ポリプロピレンに対し、必要に応じて酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、造核剤、滑剤、帯電防止剤、無機または有機系着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、可塑剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤などの各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において添加することができる。

該変性ポリプロピレンに使用される不飽和カルボン酸もしくははその誘導体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ハイミック酸、ビシクロ
15 (2, 2, 2) オクター5-エン-2, 3-ジカルボン酸、4-メチルシクロヘキサ-4-エン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10-オクタヒドロナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、ビシクロ(2, 2, 1) オクター7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、7-オキサビシクロ(2, 2,
20 1) ヘプター5-エン-2, 3-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、また、不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、エステル、アミド、イミド、および金属塩があり、たとえば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ハイミック酸、マレイン酸モノエチルエステル、フマル酸モノメチルエス
25 テル、イタコン酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレ

- 19 -

イン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸-N-モノエチルアミド、マレイン酸-N, N-ジエチルアミド、マレイン酸-N-モノブチルアミド、マレイン酸-N, N-ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸-N-モノエチルアミド、フマル酸-N, N-ジエチルアミド、フマル酸-N-モノブチルアミド、フマル酸-N, N-ジブチルアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウムなどが例示される。

10 これらの内、無水マレイン酸を用いるのが最も好ましい。

該変性ポリプロピレンに使用される芳香族ビニル単量体としては、スチレンが最も好ましいが、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンおよびジビニルベンゼンなども用いることができ、これら
15 を混合して用いることも可能である。

該変性ポリプロピレンの製造は、ラジカル開始剤の不存在的下にも実施できるが、通常はラジカル開始剤の存在下で実施することが好ましい。ラジカル開始剤としては、公知のものが使用できる。たとえば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4)-トリメチルバレロニトリルなどのアゾ系化合物、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、2, 2-ビス(t-ブチルト-オキシ)ブタン、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキ
25

- 20 -

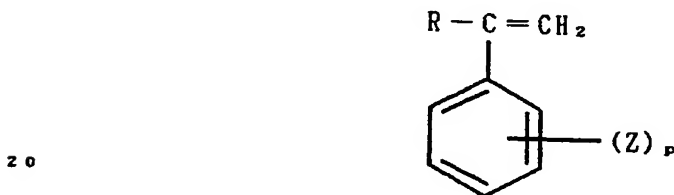
シイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(
ーブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ
(ーブチルパーオキシ) ヘキシノー-3、ラウロイルパーオキサ
イド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベ
ンゾイルパーオキサイド、ーブチルパーアセテート、ーブチ
ルパーオキシイソブチレート、ーブチルオキシビバレート、
ーブチル-オキシ-2-エチルヘキサノエート、ーブチルパー
オキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ーブチルパー
オキシラウレート、ーブチルパーオキシベンゾエート、ジ-
10 ーブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2,
5-ジ(ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、ーブチルパーオキ
シマレイン酸、ーブチルパーオキシイソプロピルカーボネ
ート、ポリスチレンパーオキサイドなど各種有機過酸化物が挙げら
れる。

15 該変性ポリプロピレンの製造方法において原料ポリプロピレン
(結晶性プロピレンホモポリマー、結晶性プロピレン/ α -オレ
フィンプロックコポリマー、結晶性プロピレン/ α -オレフィン
ランダムコポリマー等) のメルトフローレートは0.05~60 g
/10分、好ましくは0.1~40 g/10分であるが、得られる
20 変性ポリプロピレンのメルトフローレートが0.1~100 g/10
分、好ましくは0.5~50 g/10分になるように選択すること
が望ましい。また、原料ポリプロピレンの数平均分子量は7,000
~800,000、好ましくは10,000~700,000である。

該変性ポリプロピレンの製造方法において各成分の配合量とし
25 ては、ポリプロピレン100重量部に対し、不飽和カルボン酸も
しくはその誘導体は好ましくは0.01~10重量部、さらに好ま
しくは0.1~5重量部、芳香族ビニル単量体は好ましくは0.01

- 2 1 -

- ～10重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部およびラジカル開始剤は好ましくは0～5重量部、さらに好ましくは0.001～2重量部の範囲である。ここで不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の添加量が0.01重量部未満ではさしたる改質効果がなく、
- 5 10重量部を超えると改質効果が飽和に達しそれ以上の顕著な効果が発揮されないばかりか、未反応物としてポリマー中に多くに残存するため臭気、あるいは物性の低下等を招き、実用上好ましくない。また、芳香族ビニル単量体の添加量が0.01重量部未満ではさしたる改良効果がなく、10重量部を超えるとそれ以上に
- 10 顕著な効果が発揮されない。さらには、ラジカル開始剤の添加量が5重量%を超えると、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体のグラフト反応に対してそれ以上の顕著な効果が発揮されないことと、ポリプロピレンの分解が大きくなり、流動性（メルトフローレート）変化が大きいため実用上好ましくない。
- 15 本発明の芳香族ビニルグラフトポリプロピレンとは、ポリプロピレンに対して一般式



- 〔式中、Rは水素、低級アルキル基（たとえば炭素原子数1～4のアルキル基）またはハロゲンを表わし、Zは水素、ビニル基、ハロゲン、アミノ基、水酸基または低級アルキル基を表わし、p
- 25 は0または1～5の整数を表わす。〕を有する芳香族ビニル単量体グラフト共重合したポリプロピレンである。

芳香族ビニル単量体の具体例としては、スチレン、2, 4-ジ

- 2 2 -

クロルスチレン、p-メトキシスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-ジビニルベンゼン、p-(クロロメトキシ)-スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチル- α -メチルスチレン、m-メチル- α -メチルスチレン、p-メチル- α -メチルスチレン、p-メトキシ- α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらは1種または2種以上混合して用いることができる。これらの中でスチレンが最も好ましい。

芳香族ビニル単量体をグラフト共重合して芳香族ビニルグラフトポリプロピレンを製造する方法は特に限定はなく、例えば懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法あるいは塊状重合法（重合槽を用いる方法の他に押出機を用いる方法も含む。）等の周知のいずれの方法も採用することができる。具体的には変性ポリフェニレンエーテルの説明の部分で述べる方法を採用することができる。

具体的には、例えばアニオン重合によって、まず芳香族ビニル単量体の重合体を製造し、次にこの重合体とポリプロピレンを以下に示すような過酸化物とともに熔融混練して、芳香族ビニルグラフトポリプロピレンを得る方法や、あるいはラジカル重合によって、ポリプロピレンに芳香族ビニル単量体を共重合させる方法などを挙げることができる。

ここで、上記芳香族ビニルグラフトポリプロピレンを製造する際に用いる過酸化物は特に限定されず、所望のものを適宜選択使用することができる。変性ポリフェニレンエーテルの説明の部分で述べる各種の過酸化物があげられる。

ポリプロピレン100重量部に対して、芳香族ビニル単量体は0.2～150重量部、好ましくは2～90重量部、さらに好ましくは3～70重量部グラフト共重合される。

本発明においてポリフェニレンエーテル系樹脂（B）とは、ポ

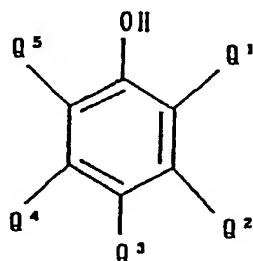
- 23 -

リフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルをラジカル開始剤の存在下または不存在下で変性剤により変性して得られる変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルと芳香族ビニル重合体、芳香族ビニル化合物と他の単量体との共重合体および
 5 ゴム変性芳香族ビニル重合体から選ばれる少なくとも1つの芳香族ビニル重合体樹脂(M)からなる組成物および変性ポリフェニレンエーテルと少なくとも1つの芳香族ビニル重合体樹脂(M)からなる組成物から選ばれる少なくとも1つをいう。

本発明における変性ポリフェニレンエーテルとは、ポリフェニ
 10 レンエーテルを多官能性化合物(E)および該多官能性化合物(E)以外の不飽和単量体(L)から選ばれる少なくとも1種で変性して得られる変性ポリフェニレンエーテルをいう。

本発明におけるポリフェニレンエーテルとは、一般式(II)、

15



... (II)

20

(式中、Q¹、Q²、Q³、Q⁴、Q⁵は水素、ハロゲン原子、炭化水素基もしくは置換炭化水素基から選ばれたものであり、そのうち必ず1個は水素原子である。)

で示されるフェノール化合物を酸化カップリング触媒を用い酸素
 25 又は酸素含有ガスで酸化重合せしめて得られる重合体である。

上記一般式(II)におけるQ¹、Q²、Q³、Q⁴、Q⁵の具体例としては、水素、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素、メチル、エ

- 2 4 -

チル、プロピル、ブチル、クロロエチル、ヒドロキシエチル、フェニルエチル、ベンジル、ヒドロキシメチル、カルボキシエチル、メトキシカルボニルエチル、シアノエチル、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニルなどが挙げられる。

上記一般式の好ましい具体例としては、フェノール、o, m又はp-クレゾール、2, 6-, 2, 5-, 2, 4-又は3, 5-ジメチルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2, 3, 5-, 2, 3, 6-および2, 4, 6-トリメチルフェノールなどが挙げられる。これらのフェノール化合物は2種以上用いることもよい。

又、上記一般式以外のフェノール化合物、たとえばビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、レゾルシン、ヒドロキノンなどのような、二価フェノール類と上記一般式のフェノール化合物との共重合もよい。これらのうちで、好ましいものとして、2, 6-ジメチルフェノール、および2, 3, 6-トリメチルフェノールからの単独重合体および共重合体があげられる。

特に好ましいものとして、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルがあげられる。

フェノール化合物を酸化重合せしめる際に用いられる酸化カップリング触媒は、特に限定されるものではなく、重合能を有するいかなる触媒でも使用し得る。たとえば、その代表的なものとしては、塩化第1銅-トリメチルアミン、酢酸第1銅-トリエチルアミン、塩化第1銅-ピリジンなど、第1銅塩と第3級アミン類より成る触媒、塩化第2銅-ピリジン-水酸化カリウムなどの第2銅塩-第3級アミンおよびアルカリ金属水酸化物より成る触媒、

塩化マンガンーエタノールアミン、酢酸マンガンーエチレンジアミンなどのマンガン塩類と第1級アミン類よりなる触媒、塩化マンガンーナトリウムメチラート、塩化マンガンーナトリウムフェノラートなどのマンガン塩類とアルコラートあるいはフェノラートからなる触媒、塩化マンガンーNaOHージエタノールアミンージブチルアミン、塩化マンガンーNaOHートリエタノールアミンージブチルアミン、塩化マンガンーNaOHーモノエタノールアミンージブチルアミンなどのようなマンガン塩と水酸化アルカリとアミン類からなる触媒、コバルト塩類と第3級アミン類との組合せよりなる触媒などがあげられる。

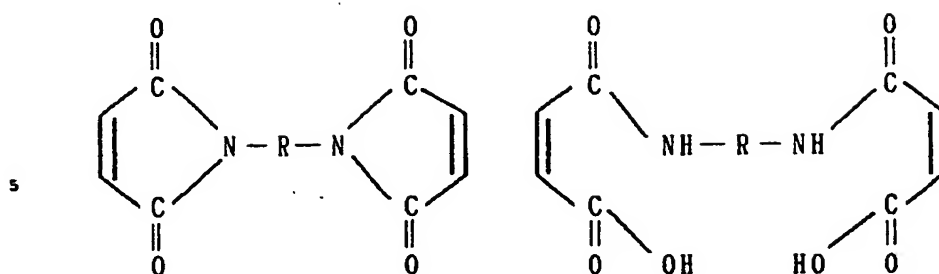
本発明で使用するポリフェニレンエーテルの極限粘度（クロロホルム中30℃で測定）は、とくに限定されないが、好ましくは0.2～1.0 dl/g、さらに好ましくは0.25～0.6 dl/gであり、状況に応じて最適の極限粘度を選ぶことができる。

本発明において、変性ポリフェニレンエーテル、変性ポリオレフィンまたは変性弾性重合体の製造に用いられる変性剤とは、分子内にカルボン酸基、酸無水物、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、アミノ基又は水酸基の一種以上を有する多官能性化合物（E）、および該多官能性化合物（E）以外の不飽和単量体（L）から選ばれる少なくとも1種である。多官能性化合物（E）の好ましいものとしては、分子内に(a)炭素ー炭素二重結合又は炭素ー炭素三重結合および(b)カルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、アミノ基又は水酸基の一種以上を同時に有する化合物（F）があげられる。

該化合物（F）の具体例としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、無水マレ

- 26 -

イン酸とジアミンとの反応物たとえば

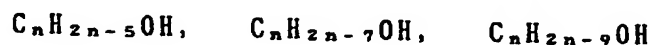


(但し、Rは脂肪族、芳香族基を示す。)

などで示される構造を有するもの、無水メチルナジック酸、無水
 10 ジクロロマレイン酸、マレイン酸アミド、大豆油、桐油、ヒマ
 シ油、アマニ油、麻実油、綿実油、ゴマ油、菜種油、落花生油、
 椿油、オリーブ油、ヤシ油、イワシ油などの天然油脂類、エポキ
 シ化大豆油などのエポキシ化天然油脂類、アクリル酸、ブテン酸、
 クロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ペンテン酸、アングリ
 15 カ酸、チグリン酸、2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、 α -エチ
 ルアクリル酸、 β -メチルクロトン酸、4-ペンテン酸、2-ヘ
 キセン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ペン
 テン酸、 α -エチルクロトン酸、2, 2-ジメチル-3-ブテン
 酸、2-ヘプテン酸、2-オクテン酸、4-デセン酸、9-ウン
 20 デセン酸、10-ウンデセン酸、4-ドデセン酸、5-ドデセン
 酸、4-テトラデセン酸、9-テトラデセン酸、9-ヘキサデセ
 ン酸、2-オクタデセン酸、9-オクタデセン酸、アイコセン酸、
 ドコセン酸、エルカ酸、テトラコセン酸、マイコリベン酸、2,
 4-ペンタジエン酸、2, 4-ヘキサジエン酸、ジアリル酢酸、
 25 ゲラニウム酸、2, 4-デカジエン酸、2, 4-ドデカジエン酸、
 9, 12-ヘキサデカジエン酸、9, 12-オクタデカジエン酸、
 ヘキサデカトリエン酸、リノール酸、リノレン酸、オクタデカト

- 27 -

リエン酸、アイコサジエン酸、アイコサトリエン酸、アイコサテ
 トリエン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、オレイン酸、
 アイコサペンタエン酸、エルシン酸、ドコサジエン酸、ドコサト
 リエン酸、ドコサテトラエン酸、ドコサペンタエン酸、テトラコ
 セン酸、ヘキサコセン酸、ヘキサコジエン酸、オクタコセン酸、
 トラアコンテン酸などの不飽和カルボン酸、あるいはこれら不飽
 和カルボン酸のエステル、酸アミド、無水物、あるいはアリルア
 ルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、ア
 リルカルビノール、メチルプロベニルカルビノール、4-ペンテ
 ン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、プロバルギル
 アルコール、1,4-ペンタジエン-3-オール、1,4-ヘキ
 サジエン-3-オール、3,5-ヘキサジエン-2-オール、2,
 4-ヘキサジエン-1-オール、一般式



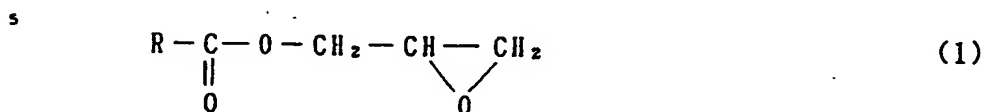
(但し、 n は、正の整数)で示されるアルコール、3-ブテン-
 1,2-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキセン-2,5-
 ジオール、1,5-ヘキサジエン-3,4-ジオール、2,6-
 オクタジエン-4,5-ジオールなどの不飽和アルコール、ある
 いはこのような不飽和アルコールの-OH基が、-NH₂基に置き換
 った不飽和アミン、あるいはブタジエン、イソブレンなどの低重
 合体(たとえば平均分子量が500から10000ぐらいのもの)
 あるいは高分子量体(たとえば平均分子量が10000以上のもの)
 に無水マレイン酸、フェノール類を付加したもの、あるいは
 アミノ基、カルボン酸基、水酸基、エポキシ基などを導入したも
 のなどが挙げられる。

これらの化合物のうち、特に好ましいものは無水マレイン酸で
 ある。

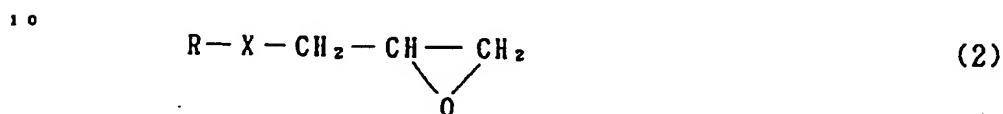
- 2 8 -

また、分子中にエチレン系不飽和基と、エポキシ基をそれぞれ有する不飽和エポキシ化合物があげられる。


例えば、下記に一般式、(1)、(2)で表されるような不飽和グリシジルエステル類、不飽和グリシジルエーテル類が挙げられる。



(R はエチレン系不飽和結合を有する炭素数 2 ～ 18 の炭化水素基である。)



(R はエチレン系不飽和結合を有する炭素数 2 ～ 18 の炭化水素

基であり、X は $-\text{CH}_2-\text{O}-$ または  $-\text{O}-$ である。)

具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル等が例示される。

多官能性化合物 (E) の他の好ましいものは一般式、

$(\text{R}'\text{O})_m \text{R} (\text{COOR}'')_n (\text{CONR}'''\text{R}''')_s$ 、によって表わされる脂肪族カルボン酸、酸エステルおよび酸アミド (但し、R は 2 ～ 20 個の炭素原子を有する直鎖状または枝分れ鎖状の脂肪族飽和炭化水素基であり、R' は水素原子並びに炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、アリール基、アシル基およびカルボニルジオキシ基から成る群より選ばれた基であり、R'' は水素原子並びに炭素原子数 1 ～ 20

のアルキル基およびアリール基から成る群より独立に選ばれた基であり、 R^{III} および R^{IV} の各々は水素原子並びに炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基およびアリール基から成る群より独立に選ばれた基であり、 m 、 n および、 s は、0 以上の整数であり、 $m + n + s + \geq 2$ である。) 5

およびこれらの誘導体から選ばれる化合物 (G) があげられる。

該化合物 (G) の具体例としては、オキシ酢酸、乳酸、 α -オキシ- n -酪酸、 α -オキシイソ酪酸、 α -オキシ- n -吉草酸、 α -オキシイソ吉草酸、2-オキシ-2-メチルブタン酸、 α -オキシ- n -カプロン酸、 α -オキシイソカプロン酸、2-エチル-2-オキシブタン酸、2-オキシ-3, 3-ジメチルブタン酸、2-オキシ-2-メチルペンタン酸、2-オキシ-5-メチルヘキサン酸、2-オキシ-2, 4-ジメチルペンタン酸、3-オキシプロピオン酸、 β -オキシ酪酸、 β -オキシイソ酪酸、 β -オキシ- n -吉草酸、 β -オキシイソ吉草酸、2-オキシメチルブタン酸、オキシピバル酸、3-オキシ-2-メチルペンタン酸、1, 1-オキシテトラデカン酸、ヤラビノール酸、1, 4-オキシヘキサデカン酸、サビニン酸、ユニベリン酸、オキシマロン酸、メチルタルトロン酸、エチルタルトロン酸、 n -プロピルタルトロン酸、イソプロピルタルトロン酸、オキシメチルマロン酸、オキシイソプロピルマロン酸、エチル-オキシメチル-マロン酸、リンゴ酸、 α -メチルリンゴ酸、 α -オキシ- α' -メチルコハク酸、 α -オキシ- α' , α' -ジメチルコハク酸、 α -オキシ- α , α' -ジエチルコハク酸、 α -オキシ- α' -エチルコハク酸、 α -オキシ- α' -メチル- α -エチルコハク酸、トリメチルリンゴ酸、 α -オキシグルタル酸、 β -オキシグルタル酸、 β -オキシ- β -メチルグルタル酸、 α -オキシアジピン

- 30 -

酸、クエン酸、イソクエン酸、ノルカベラート酸、アガリチン酸、
グリセリン酸、 α , β -ジオキシ酪酸、 α , β -ジオキシイソ酪
酸、 β , β' -ジオキシイソ酪酸、 β , γ -ジオキシ酪酸、 α ,
 γ -ジオキシ- β 、 β -ジメチル酪酸、 α , β -ジオキシ- α -
5 イソプロピル酪酸、イブロール酸、ウスチル酸-A、9, 10-
ジオキシオクタデカン酸、酒石酸（光学活性体又は、ラセミ体）、
メソ酒石酸、メチル酒石酸、 α , β -ジオキシグルタル酸、 α ,
 γ -ジオキシグルタル酸、 α , γ -ジオキシ- β -メチルグルタ
ル酸、 α , γ -ジオキシ- β -メチル- β -エチルグルタル酸、
10 α , γ -ジオキシ- α , γ -ジメチルグルタル酸、 α , δ -ジオ
キシアジピン酸、 β - γ -ジオキシアジピン酸、6, 7-ジオキ
シドデカン二酸、7, 8-ジオキシヘキサデカン二酸、フロイオ
ン酸、トリオキシ酪酸、トリオキシイソ酪酸、トリオキシグルタ
ル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、 α -メチルグルタル
15 酸、ドデカン二酸などが挙げられる。

又、上述の一般式の誘導体とは、ラクトン、酸無水物、アルカ
リ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン類との塩などであり、そ
の具体例としては、 β -プロピオラクトン、グリコリド、ラクチ
ド、 β -メチルプロピオラクトン、 β , β -ジメチルプロピオラ
20 クトン、 β - n -プロピルプロピオラクトン、 β -イソプロピル
プロピオラクトン、 β -メチル- β -エチルプロピオラクトン、
 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、
 δ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、1, 5-オキシペン
タデカン酸ラクトン、 γ -ブチロラクトン- α -カルボン酸、パ
25 ラコン酸、 α -メチルパラコン酸、 β -メチルパラコン酸、 α -
エチルパラコン酸、 α -イソプロピルパラコン酸、 γ -メチルパ
ラコン酸、 γ -エチルパラコン酸、 α , γ -ジメチルパラコン酸、

- 31 -

- β , γ -ジメチルパラコン酸、 α , α , β -トリメチルパラコン酸、 γ , γ -ジメチルパラコン酸、ネフロステラン酸、 γ -バレロラクトン- γ -カルボン酸、 γ -イソプロピル- γ -ブチロラクトン- γ -カルボン酸、 α , α -ジメチル- γ -ブチロラクトン- γ -カルボン酸、 β -メチル- γ -バレロラクトン- γ -カルボン酸、 α , β -ジメチル- γ -バレロラクトン- γ -カルボン酸、 α , β -ジメチル- γ -ブチロラクトン- γ -カルボン酸、ホモイソカルピン酸、 α -(γ -オキシカルボニルプロピル)- γ -ブチロラクトン、 β -オキシアジピン酸- γ -ラクトン、 α , δ -ジメチル- β -オキシアジピン酸- γ -ラクトン、 β -オキシ- β -メチルアジピン酸- γ -ラクトン、 α -(δ' -カルボキシ-n-ブチル)- γ -ブチロラクトン、 α -メチルイソクエン酸ラクトン、シンコン酸、 α -オキシ- γ -ブチロラクトン、 β -オキシ- γ -ブチロラクトン、 δ -オキシ- γ -バレロラクトン、パントラクトン、メバロン酸、リンゴ酸無水物、酒石酸無水物、オキシグルタル酸無水物、 α , β , γ -トリオキシ吉草酸ラクトン、 α -オキシ- α -オキシメチル- γ -ブチロラクトン、無水コハク酸、無水グルタル酸、などが挙げられる。これらは、1種又は2種以上用いられる。
- これらのうちで、特に、好ましいものとしては、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸および、これらの誘導体があげられる。その中にはかかる酸の各種の市販形態（たとえば、無水状態や水和状態の酸）も含まれる。有用な誘導体の実例としては、クエン酸アセチル、クエン酸モノステアリルおよび（または）ジステアリル、N, N'-ジエチルクエン酸アミド、N, N'-ジプロピルクエン酸アミド、N-フェニルクエン酸アミド、N-ドデシルクエン酸アミド、N, N'-ジドデシルクエン酸アミドおよびN-ドデ

- 3 2 -

シルクエン酸アミド、リンゴ酸カルシウム、クエン酸カルシウム、リンゴ酸カリウムおよびクエン酸カリウムが挙げられる。

他の好ましい多官能性化合物 (E) としては、(a) 酸ハロゲン化物基、好ましくは酸塩化物基および (b) カルボン酸基、酸無水物基、カルボン酸エステル基および酸アミド基、好ましくはカルボン酸基およびカルボン酸無水物基から選ばれた官能基の一種以上を同時に有することを特徴とする化合物 (H) が挙げられる。

該化合物 (H) の具体例としては、アンヒドロトリメリト酸塩化物、クロロホルミルコハク酸無水物、クロロホルミルコハク酸、クロロホルミルグルタル酸無水物、クロロホルミルグルタル酸、クロロアセチルコハク酸無水物、クロロアセチルコハク酸、トリメリト酸塩化物およびクロロアセチルグルタル酸が挙げられる。中でも、アンヒドロトリメリト酸塩化物が好適である。

これらの化合物 (F)、(G)、(H) については、米国特許第 4315086 および 4642358 号に詳しく述べられている。(これらは、引用によって本明細書中の一部とする。)

本発明において、他の好ましい多官能性化合物 (E) としては、分子内にエポキシ基を有する化合物および／又は、二価フェノールとエピクロロヒドリンとの縮合高分子からなるエポキシ化合物 (J) が挙げられる。

該エポキシ化合物 (J) の具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、などのオレフィンあるいはシクロアルケンのエポキシ化物等が挙げられる。また、二価フェノール類とエピクロロヒドリンとを各種の割合で縮合させたもので、その代表例としては、たとえば、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンとの縮合物 (商品としては、たとえば、住友化学工業㈱のスミエポキシ® ELA-115、ELA-127、ELA-128、

ELA-134、ESA-011、ESA-014、ESA-017、ESA-019 などおよび
ユニオンカーバイド社のフェノール樹脂など)、レゾルシンとエ
ピクロロヒドリンとの縮合物、ヒドロキノンとエピクロロヒド
リンとの縮合物、テトラブロモビスフェノールAとエピクロロヒ
5 ドリンとの縮合物、フェノールノボラック又はクレゾールノボラ
ックをグリシジルエーテル化したもの(例えば、住友化学工業株式
のスメエポキシ® ESCN-220シリーズなど)などが挙げられる。

多価アルコールとエピクロロヒドリンとの縮合物が挙げられる。
その多価アルコールの代表例としては、エチレングリコール、プ
10 ロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコ
ール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロール
エタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが
挙げられる。

一価フェノール又は一価アルコールのグリシジルエーテル化物、
15 た例えば、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエー
テル、クレジルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

アミン化合物のグリシジル化物(商品としては、例えば、住
友化学工業株式会社より市販されているアニリンのジグリシジル化物で
あるスメエポキシ® ELM-120)、などが挙げられる。

20 更には、エポキシ含有不飽和化合物(例えば、グリシジルア
クリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエー
テル)の高分子量体、あるいは、エポキシ含有不飽和化合物と他
の単量体(例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、スチレン、
α-メチルスチレン、4-メチルペンテン、クロロスチレン、
25 ブロモスチレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリロニ
トリル、塩化ビニル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、無
水マレイン酸、酢酸ビニルなど)を1種又は2種以上用いた共重

- 3 4 -

合体も使用できる。これらの高分子量体のうちで、特に、スチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体が好ましい。なかでも、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体およびエチレンーグリシジルメタクリレートーメチルアクリレート共重合体が好ましい。

本発明において、他の好ましい多官能性化合物（E）としては、分子内に(a)酸素原子を介して炭素原子に結合した少なくとも1個のケイ素原子、(b)炭素ー炭素二重結合もしくは炭素ー炭素三重結合、および(c)アミノ基、メルカプト基、カルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、カルボン酸エステル基、イミド基および水酸基から選ばれた官能基の一種以上を同時に有するオルガノシラン化合物（K）が挙げられる。

かかる化合物（K）においては、C-O-Si 成分はケイ素原子に直接に結合したアルコキシ基またはアセトキシ基として存在するものが通例である。このようなアルコキシ基またはアセトキシ基は一般に15個未満の炭素原子を有し、また異種原子（たとえば酸素）を含有していてもよい。更にまた、かかる化合物中には2個以上のケイ素原子が存在していてよい。このように複数のケイ素原子が存在する場合、それらは酸素結合（たとえば、シロキサンの場合）、ケイ素ーケイ素結合、あるいは二官能性有機基（たとえば、メチレン基またはフェニレン基）を介して結合される。

適当な該オルガノシラン化合物（K）の実例としては、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-（3-シクロヘキセニル）エチルトリメトキシシラン、1,3-ジビニルテトラエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、5-ビシ

クロヘプテニルトリエトキシシランおよびγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

本発明において、他の好ましい多官能性化合物（E）としては、分子内にカルボン酸基を有するオレフィン系高分子化合物（P）

5 が挙げられる。

該高分子化合物（P）の具体例としては、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸-アクリル酸エチル共重合体、およびこれらのアルカリ金属塩（アイオノマー）などが挙げられる。

これらオレフィン系高分子化合物（P）は、例えば、オレフィンとカルボン酸基を有する化合物とを、重合開始剤、触媒存在下で主鎖中に共重合させて製造することができる。一般的には次に述べる公知の高圧ラジカル重合方法により製造が可能である。

15 エチレンとラジカル共重合し得る単量体（モノマー）とを有機過酸化物や酸素等の遊離基発生剤を使用して共重合することによって得られるものである。共重合反応は、通常130ないし300℃の重合温度下、500ないし3000kg/cm²の重合圧力下で実施される。

20 ラジカル共重合し得る単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸およびそのエステル化物や、酢酸ビニル等のビニルエステル類などを例示することができる。不飽和カルボン酸のエステル化物として具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル等を挙げる事ができる。

25 これらのモノマーは1種のみならず2種以上用いることもできる。

オレフィン系高分子化合物（P）に含まれるモノマーの含有量

- 3 6 -

は0.1ないし40重量%であり、好ましくは1ないし35重量%の範囲にあることが好ましい。モノマーの含有量が0.1重量%より低いと、改質効果が得られない。

これらのうちエチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体が好ましい。

本発明において、化合物(E)又は(F)、(G)、(H)、(J)、(K)、(P)の使用量は、目的に応じて種々に選ばれるが、一般には、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して、200重量部以下、好ましくは80重量部以下、更に好ましくは20重量部以下、最も好ましくは0.01~10重量部である。

以上、述べた各種の化合物(E)又は(F)、(G)、(H)、(J)、(K)、(P)により、ポリフェニレンエーテルを変性する際に、場合によっては、ラジカル開始剤を用いることもできる。用いられるラジカル開始剤としては公知の有機過酸化物、ジ15アゾ化合物類が挙げられ、好ましい具体例としてはベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリルなどが挙げられる。ラジカル開始剤の使用量は、ポリ20フェニレンエーテル100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の範囲である。

本発明における変性ポリフェニレンエーテルは、上記化合物とポリフェニレンエーテルが化学的に反応していてもよいし、あるいは、物理的な相互作用（たとえば、ポリフェニレンエーテルへ25の物理的吸着）であってもよい。

更に、本発明における好ましい変性ポリフェニレンエーテルとして、前述した不飽和基多官能性化合物(E)以外の不飽和単量

体（L）、又は、前述の多官能性化合物（E）とそれ以外の不飽和単量体（L）とを、ラジカル開始剤の存在下にポリフェニレンエーテルにグラフト重合せしめたものがあげられる。

そのような不飽和単量体（L）としては、好ましくは多官能性化合物（E）以外のビニルおよび／又はビニリデン化合物等（N）がある。該化合物等（N）の具体例を以下に示す。

スチレン、 α -メチルスチレン、o, m, および p-メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジビニルベンゼン、ヒドロキシスチレン、アミノスチレンなどに例示される芳香族ビニル又はビニリデン化合物；エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1、オクタデセンなどのオレフィン；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアノビニル化合物；酢酸ビニルなどのビニルエステル化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンのような不飽和ハロゲン化合物などであり、これらは、一種又は二種以上用いてもよい。これらのグラフト重合せしめる最も好ましい不飽和単量体はスチレンである。化合物等（N）と化合物（E）の最も好ましい組合せはスチレン-グリシジルメタクリレート、スチレン-グリシジルアクリレート、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-アクリル酸、スチレン-メタクリル酸である。

本発明において、不飽和単量体（L）の使用量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対し、200重量部以下、好ましくは0.5～100重量部、更に好ましくは1～50重量部である。

本発明における変性ポリフェニレンエーテルの製造法に限定はなく、公知の方法が用いられる。たとえば、

(1) ポリフェニレンエーテル、および上記化合物をペレット、粉末、細片状態などで高速攪拌機などを用いて均一混合した後、溶融混練して配合させる方法。

(2) ポリフェニレンエーテルを溶媒に溶解させたあるいは膨潤させた溶液に上記化合物を加えて溶解あるいは膨潤させ、攪拌しながら加熱する方法。

(3) ポリフェニレンエーテルに、上記化合物を加え、水中に分散させ、攪拌しながら加熱する方法。

この際には、ポリビニルアルコール、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、リン酸カルシウムのような分散安定剤を用いることが好ましい。又、場合によっては、ポリフェニレンエーテルを溶解又は膨潤させる溶剤を加えることもある。

(1)の方法において、溶融混練する温度、時間には特に制限はない。温度としては化合物の種類、および量などによっても若干変るが、一般には150～350℃の範囲がとられる。溶融混練すに装置としては溶融粘性体を取扱い得る方法であればいかなる方法でもよく、バッチ方式、連続方式のいずれの方法も使用できる。その具体例としては例えば、単軸あるいは多軸の押出機、パンバリーミキサー、ロール、ニーダーなどが挙げられる。

(2)の方法において用いる溶媒としては特に制限はなく、ポリフェニレンエーテルを溶解あるいは膨潤させることのできるものであればよい。

その具体例としては、クロロホルム、塩化メチレン、ベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、シクロヘキサン、スチレン、トルエン、o-クロロフェノールなどが挙げられる。また、溶解あるいは膨潤させることができれば、混合溶媒であってもかまわない。配合させる温度、時間に関しては、特に制限はなく、温度として

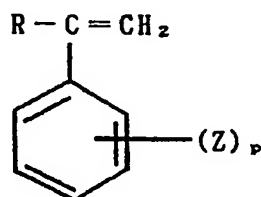
- 3 9 -

は、一般に 20～250℃、時間としては 1 分～10 時間までの範囲がとられる。

本発明において、変性ポリフェニレンエーテルを用いる時は、あらかじめ変性ポリフェニレンエーテルをつくっておき、次いで、
 5 他の成分とを混合し、本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造することが好ましいが、変性剤としての前記化合物およびポリフェニレンエーテルおよび本発明の他の成分を一括して混合し、熱可塑性樹脂組成物をつくることも可能である。

本発明において、ポリフェニレンエーテル系樹脂 (B) として、
 10 ポリフェニレンエーテルあるいは変性ポリフェニレンエーテルと芳香族ビニル重合体樹脂 (M) からなる組成物も用いられる。ここで芳香族ビニル重合体樹脂 (M) とは、芳香族ビニル重合体、芳香族ビニル化合物と他の単量体との共重合体又はゴム変性芳香族ビニル重合体をいう。

15 本発明における芳香族ビニル重合体樹脂 (M) は一般式、



20

〔式中、R は水素、低級アルキル基 (たとえば炭素原子数 1～4 のアルキル基) またはハロゲンを表わし、Z は水素、ビニル基、ハロゲン、アミノ基、水酸基または低級アルキル基を表わし、
 p は 0 または 1～5 の整数を表わす。〕

25 を有する単量体から誘導される重合体単位を少なくとも 25 重量% 有するものから選択される。

芳香族ビニル重合体および芳香族ビニル化合物と他の単量体と

- 4 0 -

の共重合の具体例としては、ポリスチレン、ポリクロロスチレン、ポリ- α -メチルスチレンなどのホモポリマーおよびこれらの共重合体、スチレン含有共重合体、たとえば、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、スチレン-アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体などが挙げられる。これらのうちで好ましいものはポリスチレン、スチレン- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン- α -クロロスチレン共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体である。

本発明におけるゴム変性芳香族ビニル重合体とは、芳香族ビニル重合体又は共重合体マトリックス中にゴム粒子が分散した二相系を形成しているものを示す。この製造法としては、次に述べるゴム様物質(C)と芳香族ビニル重合体又は共重合体との機械的混合、あるいはゴム様物質を芳香族ビニル化合物単量体に溶解せしめ、引き続き芳香族ビニル化合物単量体を重合せしめる方法がある。後者の方法はいわゆる耐衝撃性ポリスチレンとして、工業的に製造されている。

本発明におけるゴム様物質(C)とは20~25℃で弾性体である天然もしくは合成の弾性重合体およびこれらをラジカル開始剤の存在下または不存在下で多官能性化合物(E)および不飽和単量体(L)から選ばれる少なくとも一種の化合物により変性して得られる変性弾性重合体から選ばれる少なくとも1つである。

弾性重合体の具体例としては、天然ゴム（NR）、ジエンゴム〔たとえばポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（IR）、ポリクロロプレン（CR）〕およびジエンとビニル単量体との共重合体〔たとえばスチレンーブタジエンランダム共重合体（SBR）、スチレンーブタジエンブロック共重合体（SB）、スチレンーブタジエンー
5 スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレンーイソプレンランダム共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体（SI）、スチレンーイソプレンー
スチレンブロック共重合体（SIS）、ポリブタジエンにスチレンをグラフト共重合せしめたもの、イソプレンーアクリロニトリル共重合体（NIR）、
10 ブタジエンーアクリロニトリル共重合体（NBR）〕、またはこれら共重合体の水素添加物、ポリイソブチレン（PIB）、イソブチレンとブタジエン又はイソプレンとの共重合体（IIR）、エチレンー α -オレフィン共重合体、エチレンー α -オレフィン
15 ー非共役ジエン共重合体、エチレンーアクリル酸アルキルエステル共重合体（たとえば、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸ブチル共重合体）、チオコールゴムなどの多硫化ゴム（T）、アクリルゴム（ACM、ANM）、ポリウレタンゴム（U）、ポリエーテルゴム、エピクロロヒドリンゴム
20 （CHR、CHC）、ポリエステル系エラストマーおよびポリアミド系エラストマーなどが挙げられる。

これらの弾性重合体は、種々の製造法例えば乳化重合、溶液重合等、又種々の触媒、例えば過酸化物、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化リチウム、ニッケル系触媒等を用いてつくられる。

25 更に各種の架橋度を有するもの、各種の割合のマイクロ構造を有するもの例えばシス構造、トランス構造等、ビニル基等を有するもの、

- 4 2 -

又、ジエンゴムおよびジエンとビニル化合物との共重合体では、二重結合のミクロ構造（ビニル基、cis - 1, 4 結合、trans 1, 4 - 結合）の種々異なるものも本発明の弾性重合体として使用される。

- 5 又、各種の弾性重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体等、いずれも本発明の弾性重合体として用いられる。

更には、これらの弾性重合体をつくるに際し、他のジエン類との共重合も可能である。

- それらの共重合の方法は、ランダム共重合、ブロック共重合、
10 グラフト重合など、いずれの手法も可能である。これらの単量体の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、クロロブタジエンなどが挙げられる。

- 好ましい弾性重合体としては、ブタジエン 40 ~ 100 重量%とスチレン 60 ~ 0 重量%からなる共重合体、ブタジエン 35 ~
15 82 重量%とアクリロニトリル 35 ~ 18 重量%からなる共重合体、スチレン-ブタジエン、およびスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（線状ブロック共重合体、ラジアルブロック共重合体などすべて含まれる。）および、その水素添加物（SEB、SEBS）、スチレン-イソプレン、およびスチレン-イ
20 ソプレン-スチレンブロック共重合体および、それらの水素添加物（SEP、SEPS）、スチレングラフトポリブタジエン（ポリブタジエンまたはブタジエン-スチレン共重合体ラテックスにスチレンを添加し、ラジカル開始剤によりグラフト共重合せしめたもの）、エチレン- α -オレフィン共重合体および、エチレン
25 - α -オレフィン-非共役ジエン共重合体があげられる。

エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムとしては、エチレンと他の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペン

- 4 3 -

テン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等との共重合体もしくはエチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体等の三元共重合体ゴム等が含まれるが、中でもエチレン-プロピレン共重合体ゴム (EPR)、エチレン-1-ブテン共重合体ゴム (EBR) が好ましく用いられる。

エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム中のエチレン含量は15~85重量%、好ましくは40~80重量%である。すなわちエチレン含量が85重量%より多い結晶性共重合体は通常のゴム成形条件下で加工が難しく、またエチレン含量が15重量%より少ないものはガラス転移温度 (T_g) が上昇し、弾性的性質がなくなるため好ましくない。

また、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムの数平均分子量は押出機中で混練可能なものであることが好ましく、10,000~100,000 である。分子量が小さすぎると押出機に供給する際の取扱が困難であり、また分子量が大きすぎると流動性が小さくなり加工が困難である。

また、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムの分子量分布についても特に限定されず、通常、製造、市販されているモノモダルタイプ、バイモダルタイプ等種々の分子量分布を有するいずれの共重合体ゴムも使用し得る。

分子量分布のQ値 (重量平均分子量/数平均分子量) の好ましい範囲は1~30、さらに好ましくは2~20である。

また、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムも使用することができるが、原料ゴム中の非共役ジエン含量を3重量%以下とする事が好ましい。非共役ジエン含量が3重量%を超えると、混練の際ゲル化を起こす為、好ましくない。

即ち、該共重合体ゴムは通常の製造触媒であるいわゆるチーグ

- 4 4 -

ラーナッタ触媒を用いて製造される共重合体ゴムであって、触媒として例えば、有機アルミニウム化合物と炭化水素溶媒に可溶な 3～5 価のバナジウム化合物等が組み合わせて用いられる。上記のアルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウムセスキクロライド、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムモノクロライド、あるいはこれらの混合物が用いられ、またバナジウム化合物としては、オキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウムあるいは $VO(OR^q)_qX_{3-q}$ ($0 < q \leq 3$ 、 R^q は炭素数 1～10 で表される直鎖、分岐又は環状の炭化水素) で示されるバナデート化合物等を用いることができる。

スチレン系ブロックコポリマーの中でも特に水素添加物である部分水素化スチレンブタジエンブロックコポリマーまたは部分水素化スチレンイソブレンブロックコポリマーが好ましい。各々スチレンブタジエンブロックコポリマーまたはスチレンイソブレンブロックコポリマーの部分水素添加処理によって製造されるが以下にその構造と製造方法について記載する。

部分水素化スチレンブタジエンブロックコポリマーまたは部分水素化スチレンイソブレンブロックコポリマー（以下水添ブロック共重合体と略称する。）としては、ブロック共重合体ゴムの数平均分子量が 10,000～1,000,000、好ましくは 20,000～300,000 であり、ブロック共重合体ゴム中の芳香族ビニル重合体ブロック A の数平均分子量が、1,000～200,000、好ましくは 2,000～100,000 であり、共役ジエン重合体ブロック B の数平均分子量が 1,000～200,000、好ましくは 2,000～100,000 で、芳香族ビニル重合体ブロック A と共役ジエン重合体 B との重量比は 2/98～60/40、好ましくは 10/90～40/60 が用いられる。

ブロック共重合体ゴムの製造方法としては、多くの方法が提案

- 4 5 -

されているが、代表的な方法としては、特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ型触媒を用い、不活性溶媒中でブロック重合させて芳香族ビニル炭化水素とジエン炭化水素のブロック共重合体ゴムを得ることができる。

- 5 これらのブロック共重合体ゴム水素添加処理は、例えば特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭46-20814号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に行われる。この水素添加率は、重合体ブロックBの少なくとも50%、好ましくは80%以上であり、重合体ブロックA中の
- 10 芳香族性不飽和結合の25%以下が核水添される。このように部分的にまたは完全に水素添加されたブロック共重合体は、米国シェルケミカル社よりクレイトン®-G (KRATON®-G) という商品名で市販されているのが代表的である。

- 本発明における変性弾性重合体は、弾性重合体をラジカル開始
- 15 剤の存在下または不存在下で、分子内にカルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、アミノ基又は水酸基を一種以上を有する多官能性化合物(E)、および該多官能性化合物(E)以外の不飽和単量体(L)から選ばれる少なくとも1種の変性剤で変性したものである。これらの
- 20 変性剤および変性剤の使用量については変性ポリフェニレンエーテルの製造法に関する説明の部分で具体的に記述した。

変性弾性重合体の製造法としては、公知の方法が用いられ、具体的には、変性ポリフェニレンエーテルの製造法の部分で述べた方法が採用される。

- 25 本発明において、変性弾性重合体のうち変性エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム変性水添ブロック共重合体の好ましい態様の一つとして、各原料に対し変性剤(以下グラフトモノマーと略

- 4 6 -

称する。)として、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を用い、好ましくは芳香族ビニル単量体を併用し必要によりラジカル開始剤を共存させることによりグラフト共重合させて得ることができる。以下該変性弾性重合体の製造方法について具体的に記述する。

- 5 該変性弾性重合体の製造方法においてグラフトモノマーを原料の弾性重合体にグラフト共重合する方法には公知の種々の方法を採用することができる。

- 10 たとえば、原料の弾性重合体とグラフトモノマーおよびラジカル開始剤を混合し、溶融混練装置内で溶融混練してグラフトさせる方法、原料の弾性重合体をキシレンなどの有機溶剤に溶かした後、窒素雰囲気下でラジカル開始剤を加え攪拌下に加熱反応せしめ、反応後冷却、洗浄、濾過、乾燥してグラフト化弾性重合体を得る方法、その他原料の弾性重合体にグラフトモノマーの存在下で紫外線や放射線を照射する方法、あるいは酸素やオゾンと接触
15 させる方法等がある。

経済性を考慮して溶融混練装置内で溶融混練してグラフト共重合する方法が最も好ましく用いられる。

- 20 該変性弾性重合体は、原料の弾性重合体に対し不飽和カルボン酸もしくはその誘導体および必要に応じてラジカル開始剤の共存下で、または不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を用い、好ましくは芳香族ビニル単量体を併用し、必要に応じてラジカル開始剤の共存下で200～280℃、好ましくは230～260℃の温度、ラジカル開始剤の種類により異なるが0.2～10分の滞留時間で押出機、パンバリーミキサー、ニーダー等を用い溶融混練
25 を行うことにより得ることができる。

混練に際し、酸素の存在があまりにも多い場合には、ゲル状物が生成したり、著しい着色を呈することがあるため実質的に酸素

の不存在下にて混練することが望ましい。

また、混練温度が200℃より低いと望ましい不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の付加量が得られず、グラフト反応量の向上に対しても小さな効果しか得られない。また280℃を超えてもグラフト反応量の向上に対する効果が小さく、場合によってはゲル状物の生成や、着色等が起こり好ましくない。

変性のため混練機としては特に限定されないが、連続的な製造が可能であるという点から、一般には押出機を用いることが好ましく、1軸または2軸で供給された各種原料を均一に混合するのに適したスクリーを有していることが望ましい。反応生成物から未反応の成分（不飽和カルボン酸もしくはその誘導体、芳香族ビニル単量体、ラジカル開始剤等）、そのオリゴマー、分解物等の副反応生成物を除去するために、押出機の途中もしくは出口付近でベントラインより真空ポンプにより吸引したり、適当な溶媒に反応生成物を溶解させた後、析出させて精製する等の方法を用いることもできる。また60℃以上の温度で加熱処理および溶融下で真空引きしたりすることもできる。

前記3成分もしくは4成分を混練機に供給するに際しては、各々別々に供給することも可能であるが、予め、一部もしくは全ての成分を均一に混合して用いることもできる。例えば、弾性重合体にラジカル開始剤とともに芳香族ビニル単量体を含浸させておき、混練の際に不飽和カルボン酸もしくはその誘導体等を同時にフィードして、混練する方法等が採用され得る。また、押出機の途中から、ラジカル開始剤、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体または芳香族ビニル単量体を供給することにより変性させる等の方法も用いることができる。

また、該変性弾性重合体に対し、必要に応じて酸化防止剤、熱

安定剤、光安定剤、造核剤、滑剤、帯電防止剤、無機または有機系着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、可塑剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤などの各種添加剤を製造工程あるいはその後の加工工程において添加することができる。

- 5 該変性弾性重合体に使用される不飽和カルボン酸もしくはその誘導体およびラジカル開始剤としては、グラフトポリプロピレンの製造で使用された化合物から選んで用いることができる。また、芳香族ビニル単量体としてはスチレンが最も好ましいが、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンおよびジビニルベンゼンなども用いることができこれら
- 10 らを混合して用いることも可能である。

- 該変性弾性重合体の製造方法において、芳香族ビニル単量体はゲル生成の防止およびグラフト反応量の向上の目的で用いられる。原料弾性重合体 100 重量部に対し芳香族ビニル単量体の使用量は、原料 100 重量部に対し好ましくは 0.2 ~ 20 重量部であり、
- 15 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の使用量は好ましくは 0.5 ~ 15 重量部である。芳香族ビニル単量体を用いる場合は、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の使用量は好ましくは 0.5 ~ 15 重量部であり、且つ芳香族ビニル単量体／不飽和カルボン酸
- 20 もしくはその誘導体の重量比は 0.1 ~ 3.0 であることが好ましく、さらに好ましくは 0.5 ~ 2.0 である。

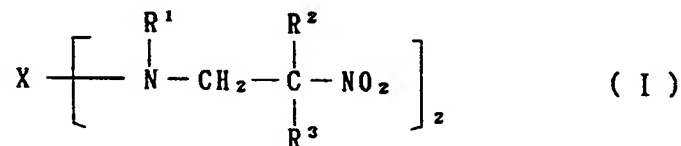
- 芳香族ビニル単量体の使用量が不飽和カルボン酸もしくはその誘導体に対して 0.1 重量比未満では、ゲル生成の防止およびグラフト反応量の向上に対して効果はみられず、また 3.0 重量比を超えて用いてもさらに好ましい効果が期待し得ない。
- 25 ラジカル開始剤の使用量は、ラジカル開始剤の種類や混練条件にもよるが、通常、原料である弾性重合体 100 重量部に対し

- 49 -

0.005～1.0重量部、好ましくは0.01～0.5重量部の範囲で使用することができる。0.005重量部未満の使用量では、望ましい不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の付加量が得られず、芳香族ビニル単量体併用による不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の付加量増加効果が小さくなる。また1.0重量部を超えて使用するとゲル状物の生成が起こり好ましくない。

こうして得られた該変性弾性重合体は、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の付加量が0.1～5重量%であり、芳香族ビニル単量体の付加量は好ましくは0.1～5重量%であり、ムーニー粘度（ML₁₊₁ 121℃）は5～120であることが好ましい。

本発明の組成物において、ポリオレフィン系樹脂（A）とポリフェニレンエーテル系樹脂（B）との相溶性を改良するためのもっとも重要な役割をはたすところの、ジニトロジアミン類（D）とは、一般式（I）で表わされるものである。



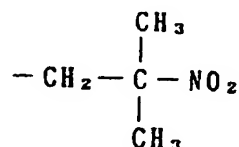
（式中、Xは2価の鎖状脂肪族基、環状脂肪族基または芳香族基であって、基中にハロゲンまたは酸素を含んでいてもよい。R¹は水素原子、鎖状脂肪族基、環状脂肪族基または芳香族基であるが、XおよびR¹がいずれも鎖状脂肪族基である場合は、XとR¹とを介して窒素原子が結合して環を形成してもよい。R²およびR³はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、R²とR³が結合して環を形成していてもよい。）

前記一般式（I）で示されるジニトロジアミン類は、ジアミン類、ニトロアルカン類およびホルムアルデヒドを原料として、メ

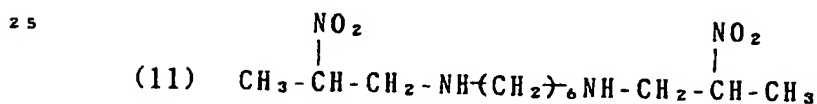
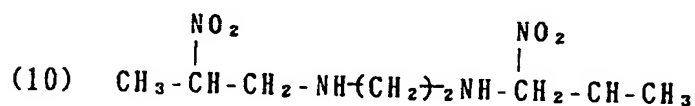
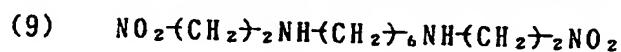
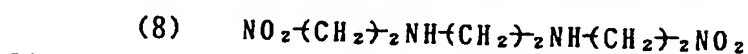
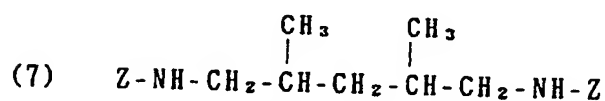
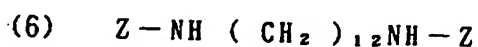
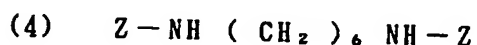
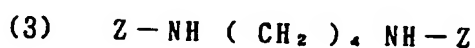
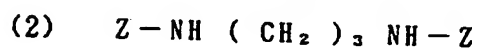
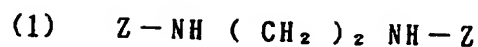
- 50 -

タノール等の不活性溶媒中で、縮合反応させることにより容易に製造することができる。なお製造に際し、反応を促進するために、少量のアルカリ性化合物を触媒として使用してもよい。

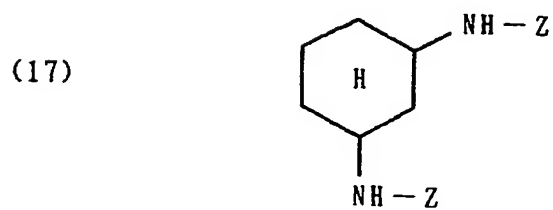
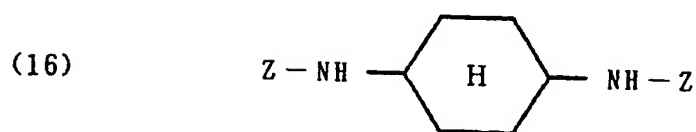
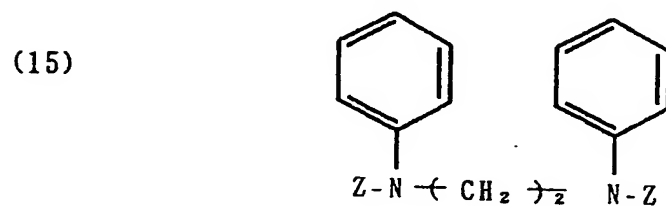
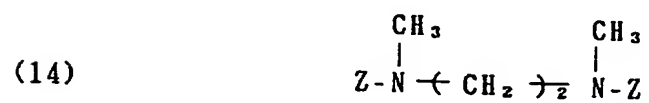
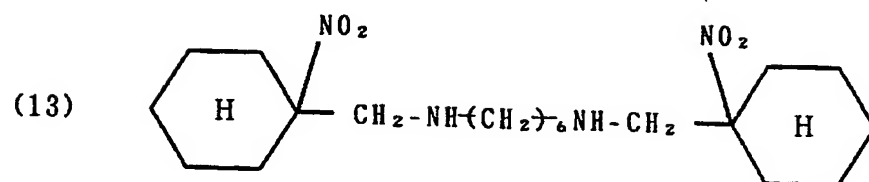
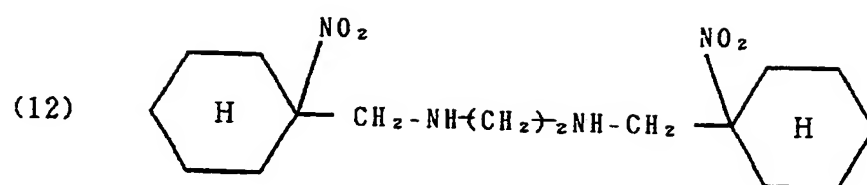
かかるジニトロジアミン類からなる化合物として、具体的には以下の化合物が例示される。なお以下の例示において、-Zは、



10 を示す。



- 51 -



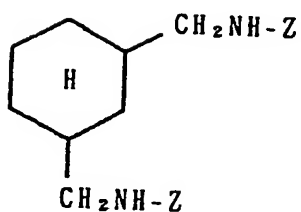
- 5 2 -

(18)

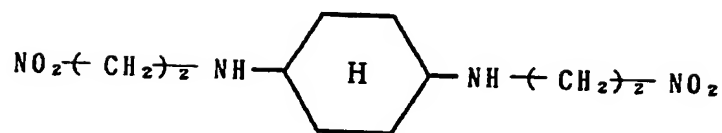


5

(19)

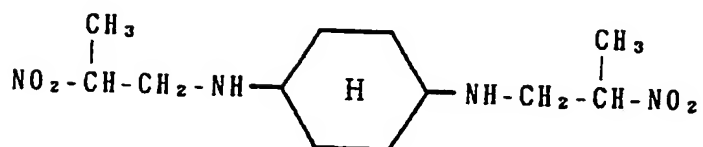


(20)



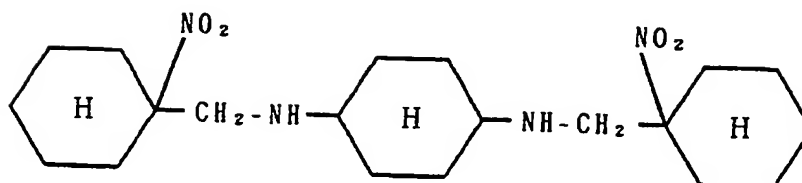
15

(21)



20

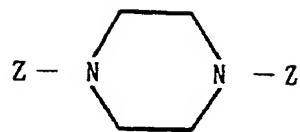
(22)



25

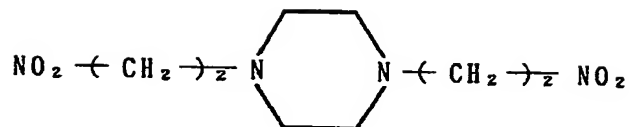
- 5 3 -

(23)



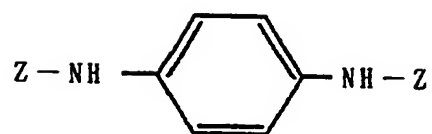
5

(24)



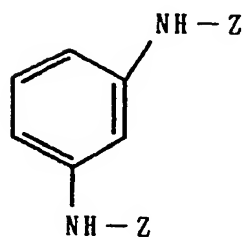
10

(25)



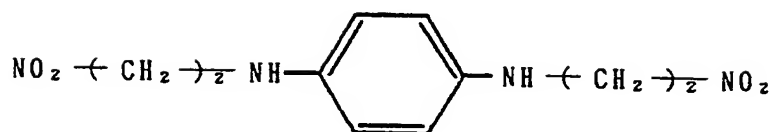
15

(26)



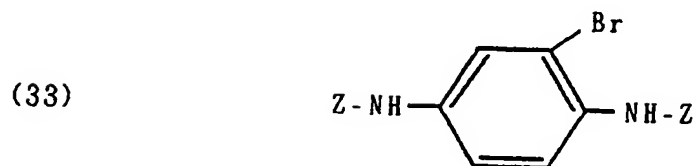
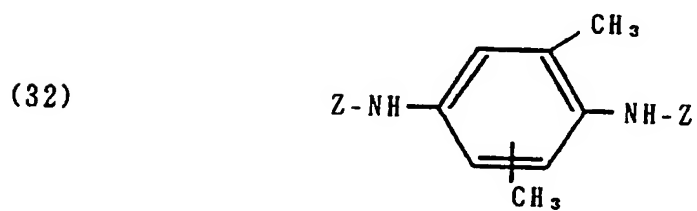
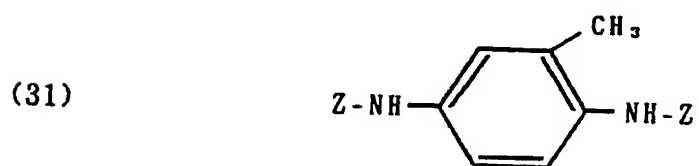
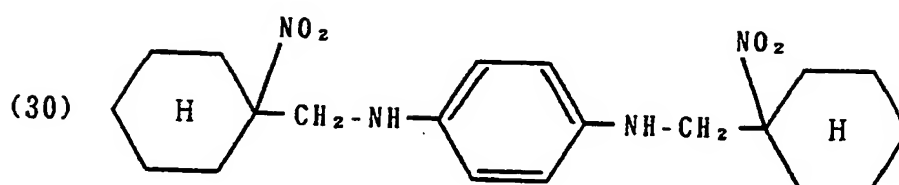
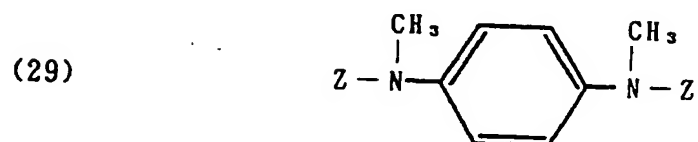
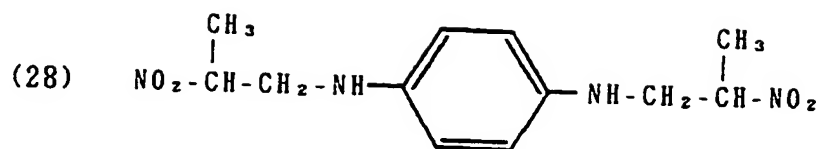
20

(27)



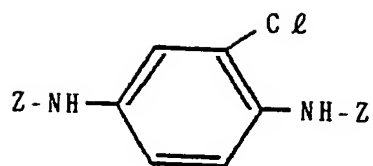
25

- 5 4 -

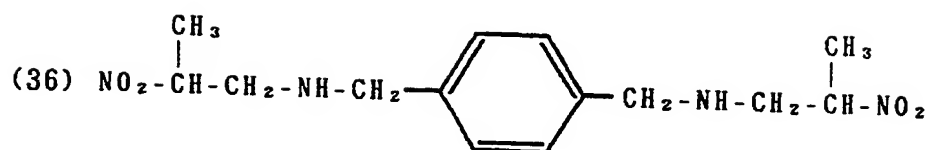
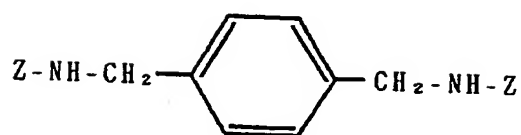


- 5 5 -

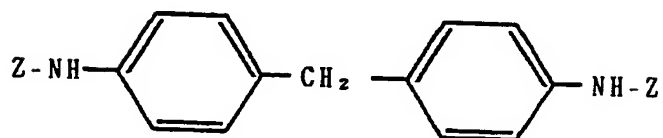
(34)



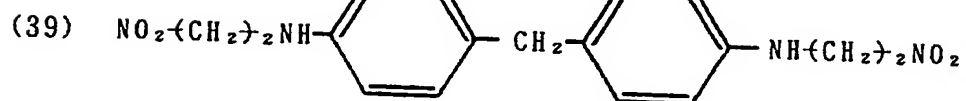
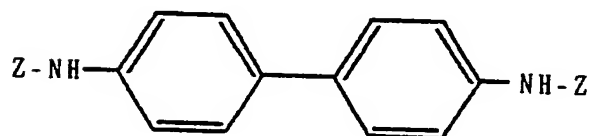
(35)



(37)

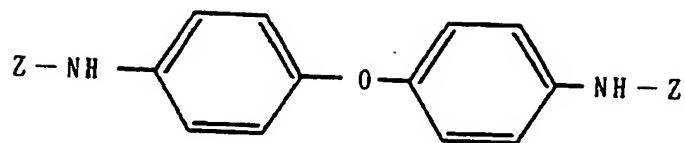


(38)



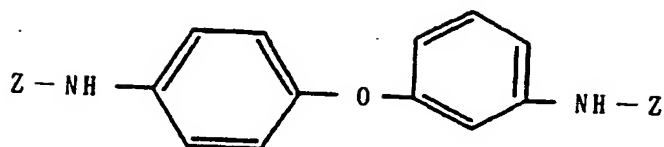
- 5 6 -

(40)



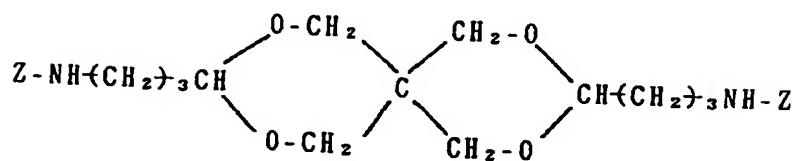
5

(41)



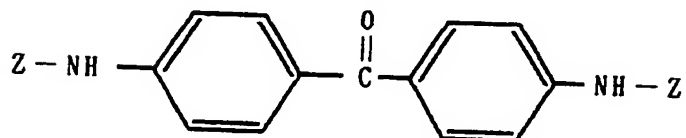
10

(42)



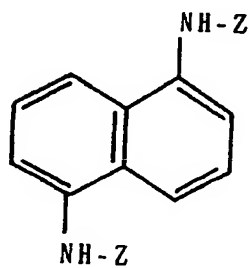
15

(43)



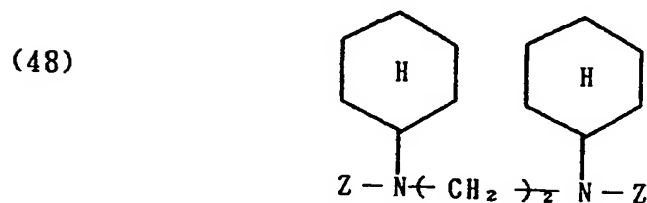
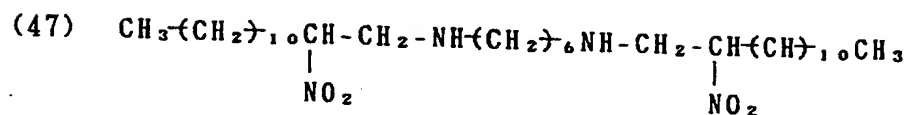
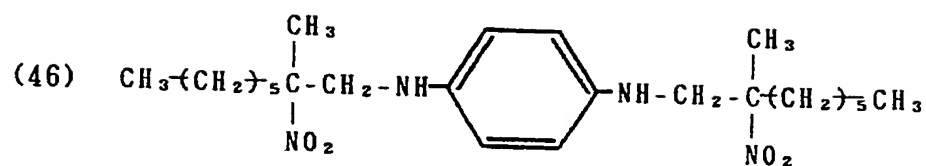
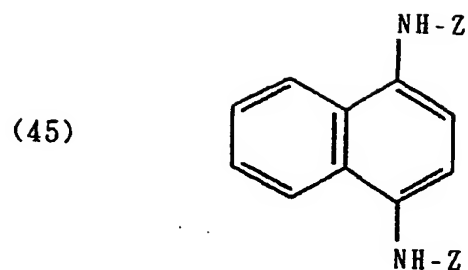
20

(44)



25

- 57 -



このように前記一般式 (I) における置換基 X は、2 価の鎖状脂肪族基、環状脂肪族基または芳香族基であり、上記第 33 例および第 34 例のように基中にハロゲンを含むことができ、また第 40 例～第 43 例のように基中に酸素を含むことができる。これらのなかでも、 X は鎖状脂肪族基、とりわけ炭素数 4 ～ 12 の鎖状脂肪族基であるものが好適に使用される。

また一般式 (I) における R' は、水素原子、鎖状脂肪族基、

環状脂肪族基または芳香族基であり、XおよびR¹がいずれも鎖状脂肪族基である場合には、上記第23例および第24例のように、XとR¹とを介して窒素原子が結合し環を形成、およびX、R¹および2個の窒素原子によって環を形成したものも包含される。

5 さらに一般式(I)におけるR²およびR³は、互いに同じであっても、また異なっているとしてもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～12のアルキル基である。なお、上記第12例、第13例、第22例および第30例のように、R²とR³が結合して環を形成したものも包含される。

10 このようなジニトロジアミン類からなる化合物(D)は、その化合物単体であってもよいし、複數化合物の混合体であってもよいし、後記するシリカ、タルクなどの充填剤と混合したものであってもよいし、さらには他の配合剤と混合したものであってもよい。したがって、これらのいずれの形で使用することができる。

15 本発明の(A)/(B)/(D)または(A)/(B)/(C)/(D)の熱可塑性樹脂組成物は、機械的性質および耐溶剤性に優れている。成形方法によっては、さらに流動性が要求される場合がある。特に射出成形方法の場合には高い流動性が要求される。流動性を改良するためには(A)/(B)/(D)または(A)/(B)/(C)/(D)の組成物に対して、さ
20 らにポリオレフィンおよび／または弾性重合体を配合することが好ましい。これらの組成物も本発明の熱可塑性樹脂組成物である。

本発明の実施にあたって、本発明による熱可塑性樹脂組成物に他の高分子化合物や助剤を加えることも可能である。他の高分子化合物としては、たとえば、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、
25 ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピリジン、ポリビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどの重合体、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホ

ン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、
ポリアリーレンエステル（たとえば、ユニチカ㈱のUポリマー）、
ポリフェニレンスルフィド、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、
12-ナイロンなどのポリアミド；ポリアセタールなどの縮合系
5 高分子化合物；更には、シリコン樹脂、弗素樹脂、ポリイミド、
ポリアミドイミド、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポ
リエステル樹脂、ダボン樹脂などの各種熱硬化性樹脂も挙げられ
る。

上記の他の高分子化合物の中で、好ましいものは、ポリエステ
10 ルまたはポリアミドである。

本発明において、熱可塑性樹脂組成物を得るために、強化用、
機能付与あるいは増量（コストダウン）等を目的に充填剤を配合
して用いることができる。

充填剤としては、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリアミド繊維、
15 アルミニウムやステンレスなどの金属繊維および金属ウヰスカー
などの繊維、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、マイ
カ、クレー、カオリン、硫酸マグネシウム、ウォラストナイト、
カーボンブラック、 TiO_2 、 ZnO 、および Sb_2O_3 のような無機充填
剤を用いることができる。

20 いずれの充填剤も強化用として使用できる。カーボン繊維、金
属繊維、カーボンブラック等の充填剤は表面固有抵抗、体積固有
抵抗を低下させ本発明の熱可塑性樹脂組成物に導電性を付与す
ることができる。樹脂よりも安価な充填剤であれば、増量剤として
用いコストダウンが可能である。

25 本発明の熱可塑性樹脂組成物の剛性、耐熱性の改良を目的とす
る場合は、充填剤としては、ガラス繊維、チタン酸カリウムウヰ
スカー、タルク、マイカ、炭酸カルシウムなどの無機系充填剤ま

- 60 -

たはカーボン繊維を用いることが特に好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物において更に Sb_2O_3 、ハロゲン化合物およびリン酸エステルなどの難燃剤または難燃助剤、その他滑剤、核剤、トリフェニルフォスフェートおよびフタル酸エステルなどの可塑剤、染料、顔料、帯電防止剤、酸化防止剤、耐候性付与剤等を添加した複合材として使うことが好ましい態様の一つである。

本発明におけるポリオレフィン系樹脂(A)およびポリフェニレンエーテル系樹脂(B)からなる組成物(R-1)において、
10 ポリオレフィン系樹脂(A)は95～5重量%、好ましくは90～20重量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂(B)は5～95重量%、好ましくは10～80重量%含まれる。ポリオレフィン系樹脂(A)が5重量%未満では成形加工性、強靱性、耐水性、耐有機溶媒性、耐薬品性等が十分でなく、95重量%をこえると
15 耐熱性、剛性が十分でない。

本発明におけるポリオレフィン系樹脂(A)、ポリフェニレンエーテル系樹脂(B)およびゴム様物質(C)からなる組成物(R-2)において、ポリオレフィン系樹脂(A)は94～2重量%、好ましくは90～20重量%、ポリフェニレンエーテル系
20 樹脂(B)は2～94重量%、好ましくは10～80重量%含まれる。ポリオレフィン系樹脂(A)が2重量%未満では成形加工性、強靱性、耐水性、耐有機溶媒性、耐薬品性等が十分でなく、94重量%をこえると耐熱性、剛性が十分でない。また、耐衝撃性の改良の目的で用いられるゴム様物質(C)は、1～50重量
25 %、好ましくは3～35重量%、さらに好ましくは5～25重量%配合される。1重量%未満では耐衝撃性を改良するために十分ではなく、50重量%をこえると耐熱性、剛性の低下が著しく好

ましい結果が得られない。

本発明におけるジニトロジアミン類 (D) は組成物 (R-1) または (R-2) 100 重量部に対して 0.001~10 重量部、好ましくは 0.01~8 重量部、さらに好ましくは 0.1~5 重量部
5 添加される。0.001 重量部未満では相溶性の改良効果が少なく、10 重量部をこえると効果が飽和に達し未反応物としてポリマー中に残存するため臭気を発生し、また物性の低下を招くため良い結果が得られない。

組成物 (R-1) または (R-2) にジニトロジアミン類 (D)
10 を配合した熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対して、さらにポリオレフィンを 1~1800 重量部および/または弾性重合体を 1~100 重量部添加して、流動性および物性の優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。該ポリオレフィン量は、組成物
15 (R-1) または (R-2) に各々含まれるポリオレフィン系樹脂 (A) との合計量に対して 95 重量%未満であることが必要である。95 重量%以上ではポリフェニレンエーテル系樹脂 (B) との相溶性が悪くなり物性が低下する。

本発明において、組成物 (R-1) およびジニトロジアミン類 (D) からなる熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対して、弾性
20 重合体を添加する場合、その量が 1 重量部未満では耐衝撃性を改良するために十分ではなく、100 重量部をこえると耐熱性および剛性の低下が著しく好ましい結果が得られない。また、組成物 (R-2) およびジニトロジアミン類 (D) からなる熱可塑性樹脂組成物に対し、さらに弾性重合体を添加する場合、その量は、
25 組成物 (R-2) のゴム様物質 (C) と添加される弾性重合体の合計量に対して 95 重量%未満になるように添加しなければならない。弾性重合体を添加しゴム様物質 (C) と併用することによ

- 6 2 -

って流動性において好ましい結果が得られるが、95重量%以上ではポリフェニレンエーテル系樹脂(B)との相溶性が悪くなり物性が低下する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する方法に特に制限はなく、
5 通常の公知の方法を用いることができる。

溶液状態で混合し、溶剤を蒸発させるか、非溶剤中に沈殿させる方法も効果的であるが、工業的見地からみて実際には熔融状態で混練する方法がとられる。熔融混練には一般に使用されている
1 軸又は2軸の押出機、バンバリーミキサー、ロールおよび各種
10 のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に2軸の高混練機が好ましい。

混練に際しては、各樹脂成分はいずれも粉末ないしはペレットの状態で予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で均一に混合することが好ましいが、必要な場合には混合を省
15 き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の好ましい製造法は次に述べるようなものである。高混練2軸押出機を用い、先ず組成物(R-1)
(ポリオレフィン系樹脂(A)/ポリフェニレンエーテル樹脂(B))ま
20 たは組成物(R-2)((A)/(B)/ゴム様物質(C))、変性剤およびラジカル開始剤を熔融混練して組成物(R-3)または(R-4)を製造し、次に組成物(R-3)または(R-4)にジニトロアミン類(D)、必要に応じてさらにポリオレフィンおよび/または弾性重合体を添加して熔融混練することによって製造される。
25 組成物(R-3)および(R-4)は具体的には次の方法で製造することができる。

- 6 3 -

組成物 (R-3) は、組成物 (R-1) 100 重量部に対して、不飽和単量体 (L) 0.01 ~ 20 重量部を含みまたは含まざる多官能性化合物 (E) 0.01 ~ 20 重量部と、ラジカル開始剤 0.001 ~ 10 重量部とを配合して溶融混練により製造することができる。

5 組成物 (R-4) は、組成物 (R-2) 100 重量部に対して、不飽和単量体 (L) 0.01 ~ 20 重量部を含みまたは含まざる多官能性化合物 (E) 0.01 ~ 20 重量部と、ラジカル開始剤 0.001 ~ 10 重量部とを配合して、溶融混練により製造することができる。

10 組成物 (R-3) または (R-4) の製造において用いる多官能性化合物 (E) の量は好ましくは 0.05 ~ 10 重量部、さらに好ましくは 0.1 ~ 5 重量部であり、不飽和単量体 (L) を用いる場合は、好ましくは 0.05 ~ 10 重量部、さらに好ましくは 0.1 ~ 5 重量部である。ラジカル開始剤は 0.001 ~ 10 重量部、好ましくは 0.005 ~ 5 重量部、さらに好ましくは 0.1 ~ 2 重量部
15 配合される。

多官能性化合物 (E) の量が 0.01 重量部未満では組成物 (R-1) または (R-2) の変性効果が小さく、20 重量部をこえると変性効果が飽和に達し顕著な効果が発揮されないばかりか未
20 反応物としてポリマー中に残存するため臭気を発生し、また物性の低下を招くため良い結果が得られない。

ラジカル開始剤の添加量が 0.001 重量部未満では多官能性化合物 (E) および不飽和単量体 (L) のグラフト反応に対して効果が小さくまた、ラジカル開始剤の添加量が 10 重量部を超えると、多官能性化合物 (E) および不飽和単量体 (L) のグラフト
25 反応に対してそれ以上の顕著な効果が発揮されないことと、ポリ

新たな用紙

- 6 4 -

オレフィンの分解または架橋が大きくなり、流動性（メルトフローレート）変化が大きいため実用上好ましくない。

- ジニトロジアミン類（D）は、組成物（R-3）または（R-4）100重量部に対して0.001～10重量部、好ましくは
- 5 0.01～8重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部添加される。0.001重量部未満では相溶性の改良効果が小さく、10重量部をこえると効果が飽和に達し、未反応物としてポリマー中に残存するため臭気を発生し、また物性の低下を招くため良い結果が得られない。

- 10 本発明においてより効果的に熱可塑性樹脂組成物を製造するためには、長いL/Dを有し、且つ、2個以上のフィード口を有する高混練2軸押出機を用いることが好ましい。具体的には、(1)第1フィード口から、ポリオレフィン系樹脂（A）およびポリフェニレンエーテル系樹脂（B）、さらに必要により、ゴム様物質
- 15 （C）、変性剤およびラジカル開始剤を定量供給し、第2フィード口よりジニトロジアミン類（D）および必要に応じてさらにポリオレフィンおよび／または弾性重合体を定量供給し溶融混練することで製造する方法、あるいは、

- (2)第1フィード口からポリフェニレンエーテル系樹脂（B）と
- 20 必要によりゴム様物質（C）を定量供給し、第2フィード口からポリオレフィン系樹脂（A）と必要により変性剤およびラジカル開始剤を定量供給し、さらに第3フィード口よりジニトロジアミン類（D）および必要に応じてさらにポリオレフィンおよび／または弾性重合体を定量供給し溶融混練することで製造する方法な
- 25 どがある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は射出成形、押出成形、圧縮成形、中空成形、ロール成形、積層成形、真空成形、圧空成形などの一

般的な成形方法により容易に成形され成形体を得ることができる。本発明はまた、あらかじめ混練の工程を経ず、射出成形や押出成形時にドライブレンドして、熔融加工操作中に直接混練して成形体を得る方法をも包含する。

- 5 これらの成形方法の内、生産性等から、射出成形が望ましい。あらかじめ組成物のペレットを真空乾燥器、熱風乾燥器などで乾燥し、射出速度、射出時間、冷却温度等、所定の条件で射出成形を行い成形体を得る。

- 本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形体は、自動車用
10 部品、電気・電子部品等に適用される。自動車用部品成形体としては、バンパー、フェンダー、エプロン、フードパネル、フェイシア、ロッカーパネル、ロッカーパネルレインフォース、フロアパネル、リヤクォータパネル、ドアパネル、ドアサポート、ルーフトップ、トランクリッド等の外装部品、インストルメントパネ
15 ル、コンソールボックス、グローブボックス、シフトノブ、ピラガーニッシュ、ドアトリム、ハンドル、アームレスト、ウインドルーバ、カーベット、ヘッドレスト、シートベルト、シート等の内装部品、デストリビュータキャップ、エアクリーナー、ラジエータータンク、バッテリーケース、ラジエーターシュラウド、ウォ
20 ッシャータンク、クーリングファン、ヒーターケース等のエンジンルーム内部品、ミラーボデー、ホイールカバー、トランクトリム、トランクマット、ガソリントank等が例示される。

- これらの自動車用部品成形体の内、本発明の熱可塑性樹脂組成物はすぐれた剛性度と低温面衝撃強度が要求されるバンパー、
25 フェンダーに好適に用いられる。

<図面の簡単な説明>

第1図は、実施例2の面衝撃強度の評価における測定チャート

の例である。横軸は試験片の変形を示す変位量 (D:mm)、縦軸はある変位量に対する応力 (N:ニュートン) である。

降伏点は、変位量に対する応力が増大から減少に転ずる点、破壊点は、材料が破壊され応力の変化がなくなる点である。

- 5 降伏点エネルギーは、検出応力の立ち上がり部分から材料の降伏点までの変位量と応力の面積積分、全エネルギーは、立ち上がり部分から材料の破壊点までの変位量と応力の面積積分である。

〔実施例〕

- 以下実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明は要旨を逸脱しない限りこれら実施例に限定されるものではない。

次に実施例における物性値の測定法を以下に示す。

(1) メルトフローレート

- JIS K6758 に規定された方法による。測定温度は 260℃であり荷重はことわりのない限り 2.16 kg で測定する。

(2) 引張試験

ASTM D638 に規定された方法による。試験片の厚みは 3.2 mm であり引張降伏点強度および引張伸びを評価する。測定温度はことわりのない限り 23℃である。

20 (3) 曲げ試験

- JIS K7203 に規定された方法による。試験片の厚みは 3.2 mm であり、スパン長さ 50 mm、荷重速度 1.5 mm/分の条件で曲げ弾性率および曲げ強度を評価する。測定温度はことわりのない限り 23℃である。それ以外の温度の場合は所定温度の恒温槽で 30 分間状態調整した後測定を行う。

(4) アイゾット衝撃強度

JIS K7110 に規定された方法による。試験片の厚みは 3.2 mm

であり、ノッチ付きの衝撃強度を評価する。測定温度はことわりのない限り 23℃である。それ以外の温度の場合は所定温度の恒温槽で 2 時間状態調整をした後に測定を行う。

(5) 面衝撃強度

5 レオメトリックス社（米国）製 High Rate Impact Tester
（RIT-8000型）を用い 3 mm 厚の平板試験片を 2 インチの円形保持具で固定し、5/8 インチ（先端球面 5/16 インチ R）のインパクトプローブを用い、該インパクトプローブを速度 3 m/秒で試験片にあて、試験片の変形量と応力を検出し、第 1 図に示す
10 ような曲線を描かせ、この面積積分値を算出することによって面積衝撃強度を評価する。

第 1 図は、実施例 2 の面衝撃強度の評価における測定チャートの例である。横軸は試験片の変形を示す位量（D: mm）、縦軸は変位量に対する応力（N: ニュートン）である。両方の値を連続的に検出して X-Y プロッターに連続的にプロットすることによって該測定チャートが得られる。
15

検出応力の立ち上がり部分から材料が降伏する点までの変位量と応力の面積積分を行って降伏点エネルギーを求め、立ち上がり部分から材料が破壊する破壊点までの変位量と応力の面積積分を行って全エネルギーを求める。
20

材料の破壊状態は、実際の材料破壊試験片をみて延性破壊（D）か脆性破壊（B）か判定する。

材料が降伏するに要するエネルギー値を降伏点エネルギー、破壊する迄に要するエネルギー値を全エネルギーで評価し、単位はいずれもジュール（J）で表示する。
25

状態調整は装置に付属の恒温槽によって行う。あらかじめ所定温度に調節された恒温槽に試験片を入れ、2 時間状態調整を

- 6 8 -

した後に上記試験を行う。この所定温度をもって測定温度とする。

(6) 加熱変形温度

JIS K7207 に規定された方法による。ファイバーストレスは

5 4.6 kg/cm²で測定する。

(7) ムーニー粘度

JIS K6300 に規定された方法により測定した。測定温度は

121℃である。

(8) エチレン含量

10 プレスシートを作製し測定した赤外吸収スペクトルに現れるメチル ($-\text{CH}_3$) およびメチレン ($-\text{CH}_2-$) の特性吸収の吸光度を用いて、検量線法により求めた。

(9) 極限粘度

15 ウベローデ型粘度計を用いて濃度 0.1、0.2 および 0.5g/dl の3点について還元粘度を測定した。極限粘度は、「高分子溶液、高分子実験学11」(1982年共立出版株式会社刊)第491頁に記載の計算方法すなわち、還元粘度を濃度に対しプロットし、濃度をゼロに外挿する外挿法によって求めた。

20 上記物性評価用試験片は、特にことわりのない限り次の射出成形条件下で作製した。組成物を熱風乾燥器で120℃で2時間乾燥後、東芝機械(株)製 IS150 E-V 型射出成形機を用い成形温度260℃、金型冷却温度50℃、射出時間15sec、冷却時間30secで射出成形を行った。

25 以下の組成物は特にことわりのない限り次のような条件で製造した。各成分の所定量を計量し、ヘンシェルミキサーで均一に予備混合した後、連続2軸混練機(日本製鋼所(株)製 TEX 44 SS 30 BW-2V 型)にて押出量30kg/時間、樹脂温度260℃、スク

- 69 -

リユー回転数 350 回転/分、ベント吸引下で行った。スクリュ
ーは三条タイプのローターとニーディングディスクを混練ゾーン
2ヶ所、おのおの第1フィード口、第2フィード口の次のゾーン
に配置して構成した。

5 参考例1〔ポリオレフィン系樹脂(A)〕

ポリプロピレンを特開昭60-28405号公報に記載のスラ
リー重合法で製造した。ポリプロピレンのメルトフローレートの
測定は230℃2.16kg荷重で行った。以下同様である。

10 <PP-1> メルトフローレートが0.5(g/10分)、135
℃、テトラリン溶媒中の極限粘度が3.05(dℓ/g)、20
℃の冷キシレン可溶部の含有量が2.9重量%、沸騰ヘプタン
可溶部の含有量が6.7重量%、沸騰ヘプタン不溶部のアイソ
タクチック・ペンタッド分率が0.952の結晶性プロピレン
ホモポリマー。

15 <PP-2> メルトフローレートが7.5(g/10分)、135
℃、テトラリン溶媒中の極限粘度が2.18(dℓ/g)、第
1工程で重合された第1セグメントであるプロピレンのホモ
ポリマー部分(以下P部と略称する)の割合が84重量%、
第2工程で重合された第2セグメントであるエチレンとプロ
20 ピレンの共重合体(以下EP部と略称する)の割合が16重
量%でありP部の分子構造が135℃、テトラリン溶媒中の
極限粘度が1.35(dℓ/g)、20℃の冷キシレン可溶部
の含有量が2.6重量%、沸騰ヘプタン可溶部の含有量が7.0
重量%、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッ
25 ド分率が0.957であり、EP部の分子構造が135℃、テ
トラリン溶媒中の極限粘度が4.8(dℓ/g)、EP部にお
けるエチレン/プロピレンの割合が37/63重量%である

新たな用紙

- 70 -

結晶性プロピレン／エチレンブロックコポリマー。

＜PP-3＞ 135℃、テトラリン溶媒中の極限粘度が 2.42 (dl/g)、メルトフローレートが 1.6 (g/10分)、20℃冷キシレン可溶部の含有量が 0.6 重量%、沸騰ヘプタン可溶部の含有量が 2.9 重量%、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が 0.980 である、高結晶性ポリプロピレン。

＜PP-4＞ 135℃、テトラリン溶媒中の極限粘度が 1.30 (dl/g)、メルトフローレートが 3.6 (g/10分)、20℃冷キシレン可溶部の含有量が 3.2 重量%、沸騰ヘプタン可溶部の含有量が 7.0 重量%、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が 0.952 である、結晶性プロピレンホモポリマー。

＜PP-5＞ メルトフローレートが 1.3 (g/20分)、135℃、テトラリン溶媒中の極限粘度が 2.45 (dl/g)、20℃の冷キシレン可溶部の含有量が 2.9 重量%、沸騰ヘプタン可溶部の含有量が 6.7 重量%、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が 0.955 である、結晶性プロピレンホモポリマー。

変性ポリプロピレンを次の方法で製造した。

＜M-PP-1＞ PP-5 を 100 重量部に対して、無水マレイン酸 1.0 重量部、ラジカル開始剤として、1,3-ビス(1-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(三建化工製；サンペロックス®-TY1・3)をプロピレンホモポリマーに 8 重量%担持させたものを 0.6 重量部および安定剤であるイルガノックス®1010(チバガイギー社製) 0.1 重量部をヘンシェルミキサーで均一に混合した後、日本製鋼所製 TEX

- 7 1 -

44 SS - 30BW - 2V型 2 軸押出機にて、温度 220℃、平均滞留時間 1.5 分で熔融混練し、無水マレイン酸付加量 0.08 重量%、メルトフローレート 36 (g/10 分) の無水マレイン酸変性ポリプロピレンを製造した。

5 参考例 2 [ポリフェニレンエーテル系樹脂 (B)]

<PPE-1> ポリフェニレンエーテルとして、25℃のクロロホルム中で測定した極限粘度が 0.30 (dl/g) のポリ-2,6-ジメチルフェニレンエーテルを用いた。

参考例 3 [ゴム様物質 (C)]

<EPR-1> ゴム様物質として、121℃のムーニー粘度が 33、エチレン含量 73 重量%のエチレン-プロピレン共重合体ゴム (住友化学製エスブレン®E 111P) を用いた。

15 <SEP-1> スチレン系共重合体ゴムとして部分水素化スチレン-イソブレンブロック共重合体 (クレイトン®G1701、シェル化学社製) を用いた。

参考例 4 [ジニトロジアミン類 (D)]

20 <DNA-1> 攪拌機、温度計、冷却器を備えた 1ℓ 四ツ口フラスコに 1,6-ジアミノヘキサン 116.2 g (1.0 モル)、2-ニトロプロパン 178.2 g (2.0 モル)、およびメタノール 140 g を仕込み、攪拌下、45~55℃にて 37%ホルマリン 162.3 g (2.0 モル) を 1 時間を要して滴下した。ホルマリン滴下後、同温で 1 時間保温し、その後、水 200 ml を加え、分液した。

25 油層を水 200 ml で洗浄後、60℃、30 Torr の条件下で濃縮し、淡黄色液体 304 g を得た。この液体を高速液体クロマトグラフィーにより分析した結果、N, N'-ビス (2-メチル-2-ニトロプロピル)-1,6-ジアミノヘキサ

- 72 -

ン 298 g および 2-ニトロプロパン 5 g が含有されていた。

この液体に n-ヘキサン 300 ml および トルエン 150 ml を加えて溶解させ、その後、5℃まで冷却したところ、結晶が析出し、スラリー状態となった。この混合物を濾過し、得られた結晶を冷 n-ヘキサン 100 ml で洗浄後、20℃以下で真空乾燥し、N, N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)-1, 6-ジアミノヘキサン 288 g を得た。

この化合物は淡黄色結晶であり、融点は 26～27℃であった。

なお、この化合物の元素分析値は以下のとおりであった。

	C	H	N
測定値	52.69 %	9.45 %	17.57 %
計算値	52.81 %	9.50 %	17.60 %

参考例 5 [ジニトロジアミン類 (D) のマスターバッチ]

<DNA-1MB> タルク 80 重量部、DNA-1 20 重量部をヘンシェルミキサーで均一に混合し、粉末状のマスターバッチを製造した。

参考例 6 [ラジカル開始剤のマスターバッチ]

<PO-1MB> ラジカル開始剤としての有機過酸化物として 1, 3-ビス(1-ブチルパーオキシプロピル)ベンゼン (三建化工機製; サンペロックス®-TY1・3) をプロピレンホモポリマーに 8 重量部担持させたものを用いた。

参考例 1～6 を原料として用いて実施例および比較例を実施した。表 1 および表 3 に組成をそれに対応して表 2 および表 4 に物性値をまとめて示す。表 1 に示す組成はポリオレフィン系樹脂 (A)、ポリオレフィン、ポリフェニレンエーテル系樹脂 (B) およびゴム様物質 (C) は合計 100 重量%

となる様各々重量％で表示した。他の成分に関してはこれらポリマーの合計を 1 0 0 重量部として重量部で表示した。

実施例 1

PP-1 を 5.6 kg、PPE-1 を 3.0 kg、EPR-1 を 1.4 kg、
5 無水マレイン酸を 0.15 kg、スチレンを 0.2 kg、PO-1MB を
0.12 kg をヘンシェルミキサーで均一に混合した後、シリンダー
温度 240℃ に設定した日本製鋼所製 TEX 44 SS-30BW-2V 型 2
軸混練機の第 1 フィード口に供給し熔融混練を行ない、次に第 2
フィード口より、DNA-1 0.2 kg を協和精密製マイクロポンプ
10 KHD-W-294 型を使用して定量的に供給し押出し量 30 kg
／時間、ベント吸引下で熱可塑性樹脂組成物を製造した。供給組
成比を表 1 に示す。該組成物を所定の成形条件により試験片を作
成し、所定の評価方法で物性評価を行った。評価結果を表 2 に示
す。

15 比較例 1

実施例 1 において DNA-1 を用いなかった以外は、実施例 1 と
同様にして組成物を製造し、所定の成形条件で試験片を作製し、
所定の方法で物性評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示す。

ジニトロジアミン類として DNA-1 を使用しない、比較例 1 に
20 比べ本発明の実施例 1 の熱可塑性樹脂組成物はアイゾット衝撃強
度、加熱変形温度が著しく改良されていることがわかる。

実施例 2

PP-1 3.0 kg、PPE-1 1.0 kg、EPR-1 2.2 kg、
SEPR-1 0.1 kg、無水マレイン酸 0.15 kg、スチレン 0.2 kg、
25 および PO-1MB 0.12 kg をヘンシェルミキサーで均一に混合
し実施例 1 と同様に第 1 フィード口に供給し熔融混練を行ない、
次に第 2 フィード口より PP-2 3.7 kg と DNA-1MB 0.5

kgを定量的に供給し、実施例1と同様にして熱可塑性組成物を製造した。供給組成比を表1に示す。該組成物を所定の成形条件により試験片を作成し、所定の評価方法で物性評価を行った。評価結果を表2に示す。

3 比較例2

実施例2においてDNA-1MBを用いなかった以外は実施例2と同様にして実施した。所定の成形条件で試験片を作成し、所定の方法で物性評価を行った。結果を表1および表2に示す。

ジニトロジアミン類を使用しない比較例2に比べ、本発明の実
10 施例2の熱可塑性組成物はアイゾット衝撃強度、加熱変形温度が著しく改良されていることがわかる。

実施例3

実施例2においてPP-1を2.0kg、PPE-1を2.0kgとした以外は実施例2と同様にして熱可塑性組成物を得た。該組成物
15 を所定の成形条件で試験片を作成し、所定の方法で物性評価を行った。結果を表1および表2に示す。

比較例3

実施例3においてDNA-1MBを用いなかった以外は実施例3と同様にして組成物を得て、所定の成形条件で試験片を作成し、
20 所定の方法で物性評価を行った。結果を表1および表2に示す。

ジニトロジアミン類を配合しない比較例3に比べ本発明の実施例3の熱可塑性樹脂組成物はアイゾット衝撃強度、加熱変形温度が著しく改良されていることがわかる。

実施例4

25 実施例3において、EPR-1を2.1kg、SEP-1を0.2kgとした以外は、実施例2と同様にして熱可塑性組成物を得た。該組成物を所定の成形条件で試験片を作成し、所定の方法で物性評

価を行った。結果を表 1 および表 2 に示す。

比較例 4

実施例 4 において DNA-1MB を用いなかった以外は実施例 4 と同様にして組成物を得て、所定の成形条件で試験片を作成し、
5 所定の方法で物性評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示す。

ジニトロジアミン類を使用しない比較例 4 に比べ本発明の実施例 4 の熱可塑性樹脂組成物はアイゾット衝撃強度、加熱変形温度が著しく改良されていることがわかる。

実施例 5

10 実施例 2 と同一組成で製造法を変えて熱可塑性樹脂組成物を製造した。

PP-1 3.0 kg、PPE-1 1.0 kg、EPR-1 2.2 kg、
SEP-1 0.1 kg、無水マレイン酸 0.15 kg、スチレン 0.2 kg
および PO-1MB 0.12 kg をヘンシェルミキサーで均一に混合
15 し第 1 フィード口に、DNA-1MB 0.5 kg を第 2 フィード口に
各々定量的に供給し、総押出量 30 kg/時間ベント吸引下で熱可
塑性樹脂組成物を製造した。該熱可塑性樹脂組成物 7.27 kg と
PP-2 3.7 kg をヘンシェルミキサーで均一混合し、第 1 フィ
ード口から一括供給し所定の条件で目的の熱可塑性樹脂組成物を
20 製造した。所定の成形条件により試験片を作成し、所定の評価方
法で物性評価を行った。結果を表 1 および表 2 に示す。

実施例 2 とほぼ同等の良好な物性を有する熱可塑性樹脂組成物が得られる。

実施例 6 ~ 10、比較例 5 ~ 7

25 実施例 6 ~ 10 はポリオレフィン系樹脂 (A)、ポリフェニレンエーテル系樹脂 (B) およびジニトロジアミン類 (D) を表 3 に示す割合でヘンシェルミキサーで均一に混合し第 1 フィード口

から一括供給し所定の条件で本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造した。

比較例 5 ～ 7 はジニトロジアミン類 (D) を入れなかったことを除いて実施例 6 ～ 10 と同様に組成物を製造した。

5 実施例 6 ～ 10、比較例 5 ～ 7 とともに所定の成形条件により試験片を作成し、所定の評価方法で物性評価を行った。物性評価結果を表 4 に示す。

実施例 6、7 および比較例 5、実施例 8 と比較例 6 および実施例 10 と比較例 7 を比較してみるとジニトロジアミン類 (D) を
10 配合した本発明の実施例の熱可塑性樹脂組成物の引張り特性が極めて優れていることがわかる。

実施例 11

ポリオレフィン系樹脂 (A)、ポリフェニレンエーテル系樹脂 (B) およびジニトロジアミン類 (D) を表 3 に示す割合で先ず
15 実施例 6 ～ 10 と同様に熱可塑性樹脂組成物を製造し、次に該熱可塑性樹脂組成物にさらにポリオレフィンを表 3 に示す割合でヘンシェルミキサーで均一に混合し第 1 フィード口から一括供給し、所定の条件で本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造した。

所定の成形条件により試験片を作成し、所定の評価方法で物性評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

本発明の実施例 11 の熱可塑性樹脂組成物は比較例 7 に比べて、引張り特性が極めて優れているとともにメルトフローレートにみられるように流動性も同等以上に良好である。

-77-

表 1

成分 番号	ポリオレ フィン系 樹脂 (A)	ポリフェニ ル系 樹脂 (B)	ゴム様物質 (C)	無水マレイ ン酸 (F)	スチレン (N)	ラジカル 開始剤 (PO-1MB)	ジニトロ ジアミン 類 (D)	ポリオレ フィン
	(重量%)			(重量部)				
	(R-2)			(R-2)100重量部に対する重量部				
	(R-4)			(R-4)100重量部に 対する重量部				
実施例 1	PP-1 56	PPE-1 30	EPR-1 14	1.5	2.0	1.2	DNA-1 1.9	PP-2 63.1
実施例 2	PP-1 47.6	PPE-1 15.9	EPR-1 SEP-1 34.9 1.6	2.4	3.2	1.9	DNA-1MB 7.9	PP-2 63.1
実施例 3	PP-1 31.7	PPE-1 31.7	EPR-1 SEP-1 35.0 1.6	2.4	3.2	1.9	DNA-1MB 7.9	PP-2 63.1
実施例 4	PP-1 31.7	PPE-1 31.7	EPR-1 SEP-1 33.4 3.2	2.4	3.2	1.9	DNA-1MB 7.9	PP-2 63.1
実施例 5	PP-1 47.6	PPE-1 15.9	EPR-1 SEP-1 34.9 1.6	2.4	3.2	1.9	DNA-1MB 7.9	PP-2 63.1

- 78 -

表 1 (続き)

成分 番号	ポリオレ フィン系 樹脂 (A)	ポリフェニレ ンエーテル系 樹脂 (B)	ゴム様物質 (C)	無水マレイ ン酸 (F)	スチレン (N)	ラジカル 開始剤 (PO-1MB)	ジニトロ ジアミン 類 (D)	ポリオレ フィン
	(重量%)			(重量部)				
	(R-2)			(R-2)100重量部に対する重量部				
	(R-4)			(R-4)100重量部に 対する重量部				
比較例 1	PP-1 56	PPE-1 30	EPR-1 14	1.5	2.0	1.2	-	-
比較例 2	PP-1 47.6	PPE-1 15.9	EPR-1 SEP-1 34.9 1.6	2.4	3.2	1.9	-	PP-2 63.1
比較例 3	PP-1 31.7	PPE-1 31.7	EPR-1 SEP-1 35.0 1.6	2.4	3.2	1.9	-	PP-2 63.1
比較例 4	PP-1 31.7	PPE-1 31.7	EPR-1 SEP-1 33.4 3.2	2.4	3.2	1.9	-	PP-2 63.1

表 2

	メルトフロ ーレート (g/10分)	引張り特性		曲げ特性		アイゾット 衝撃強度		面衝撃強 度 (VE/TE)	熱変形 温度 (℃)
		降伏点強度 (kg/cm ²)	破断点伸び (%)	弾性率 (kg/cm ²)	強 度 (kg/cm ²)	23℃ -30℃ (kg・cm/cm)	-30℃ (J:ジュール)		
実施例 1	0.8	214	30	13200	409	8.9	2.5	1.7/3.3 (B)	158
実施例 2	2.3	174	460	9700	207	90	20.0	25/39 (D)	103
実施例 3	2.0	177	135	9600	216	45.7	9.5	24/37 (D~B)	118
実施例 4	1.2	168	130	8800	210	59	30.0	26/40 (D)	108
実施例 5	2.2	170	500	9600	200	95	25.0	27/42 (D)	100
比較例 1	6.3	214	8	11800	313	1.8	1.2	0.7/2.3 (B)	126
比較例 2	15.0	175	90	8700	160	18.2	9.7	10/12 (B)	95
比較例 3	12.5	180	36	8600	170	9.2	5.0	9/11 (B)	100
比較例 4	7.5	160	40	7900	160	11.9	6.5	11/13 (B)	96

注) * 1 面衝撃強度 YEは降伏点エネルギー TEは全エネルギーを表す。(D)、(B)は破壊状態を表し、(D)：延性破壊、(B)：脆性破壊を意味する。

- 8 0 -

表 3

成分 割合 番号	ポリオレフ イン樹脂 (A)	ポリフエニ レンエーテ ル樹脂 (B)	ポリオレ フィン	ジニトロジ アミン類 (D)
	(重量%)			(重量部)
実施例 6	PP-3 50	PPE-1 50	—	DNA-1 2
実施例 7	PP-3 50	PPE-1 50	—	DNA-1 5
実施例 8	M-PP-1 50	PPE-1 50	—	DNA-1 2
実施例 9	M-PP-1 70	PPE-1 30	—	DNA-1 2
実施例 10	M-PP-1 30	PPE-1 70	—	DNA-1 2
実施例 11	M-PP-1 40	PPE-1 30	PP-4 30	DNA-1 2
比較例 5	PP-3 50	PPE-1 50	—	—
比較例 6	M-PP-1 50	PPE-1 50	—	—
比較例 7	M-PP-1 70	PPE-1 30	—	—

表 4

物性 番号	メルトフロー レート (g/10分)	引張り特性	
		降伏点強度 (kg/cm ²)	破断点伸び (%)
実施例 6	3.3	460	24
実施例 7	4.5	460	24
実施例 8	11	340	15
実施例 9	16	320	18
実施例 10	4.3	360	12
実施例 11	55	350	13
比較例 5	4.0	440	19
比較例 6	26	200	9
比較例 7	50	180	12

〔産業上の利用可能性〕

以上述べたように、本発明によればポリオレフィンとポリフェニレンエーテルとの相溶性に優れ、衝撃強度および耐熱性を中心とした機械的物性バランスおよび耐溶剤性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

そして本発明により提供される新規な熱可塑性樹脂組成物は、通常熱可塑性樹脂に用いられている成形加工法、たとえば射出成形、押出成形等の成形加工法により容易に成形品、フィルムシートなどに加工され、剛性、耐熱性、耐衝撃性、耐傷付性、塗装性、耐油性、耐薬品性、耐水性等のバランスがきわめて良好な、外観の均一性および平滑性の優れた製品を与える。格別に高いレベルの耐熱性および耐衝撃性、特に低温衝撃性の要求される用途には好適に使用される。

- 8 2 -

請求の範囲

- (1) ポリオレフィン系樹脂 (A) 95～5重量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂 (B) 5～95重量%、およびジニトロジアミン類 (D) を (A) + (B) 100重量部に対して0.001
5 ～10重量部配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

ここで (A)、(B) および (D) は下記に示す通りである。

- (A) : エチレンまたは α -オレフィンの単独重合体および
10 これらの単量体から選ばれた2種以上からなる共重合体から選ばれるポリオレフィン、およびこれらのポリオレフィンをラジカル開始剤の存在下または不存在下で、変性剤により変性して得られる変性ポリオレフィンから選ばれる少なくとも1つ。

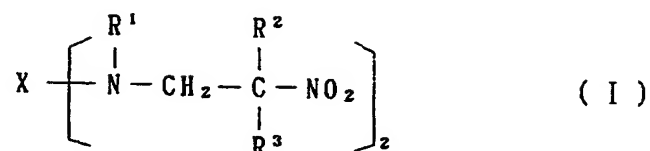
15 該変性剤は分子内にカルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、アミノ基又は水酸基の一種以上を有する多官能性化合物 (E)、および該多官能性化合物 (E) 以外の不飽和単量体 (L) から選ばれる少なくとも1種。

- (B) : ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテル
20 をラジカル開始剤の存在下または不存在下で前記変性剤により変性して得られる変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルと芳香族ビニル重合体、芳香族ビニル化合物と他の単量体との共重合体および
25 ゴム変性芳香族ビニル重合体から選ばれる少なくとも1つの芳香族ビニル重合体樹脂 (M) からなる組成物および変性ポリフェニレンエーテルと少なくとも1つの芳香族ビニル重合体樹脂 (M) からなる組成物から

- 83 -

選ばれる少なくとも1つ。

(D) : 一般式 (I) で表わされるジニトロジアミン類。



(式中、Xは2価の鎖状脂肪族基、環状脂肪族基または芳香族基であって、基中にハロゲンまたは酸素を含んでいてもよい。R¹は水素原子、鎖状脂肪族基、環状脂肪族基または芳香族基であるが、XおよびR¹がいずれも鎖状脂肪族基である場合は、XとR¹とを介して窒素原子が結合して環を形成していてもよい。R²およびR³はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、R²とR³が結合して環を形成していてもよい。)

(2) ポリオレフィン系樹脂 (A) 94～2重量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂 (B) 2～94重量%、ゴム様物質 (C) 1～50重量%、およびジニトロジアミン類 (D) を (A) + (B) + (C) 100重量部に対して0.001～10重量部配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

ここで (C) は下記に示す通りである。

(C) : 20～25℃で弾性体である天然もしくは合成の弾性重合体およびこれらをラジカル開始剤の存在下または不存在下で請求項1に記載の変性剤により変性して得られる変性弾性重合体から選ばれる少なくとも1つ。

(3) ポリオレフィン系樹脂 (A) 95～5重量%およびポリフェニレンエーテル系樹脂 (B) 5～95重量%からなる組成物

新たな用紙

- 8 4 -

(R-1) 100 重量部に対してジニトロジアミン類 (D) を 0.001~10 重量部配合してなる請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

- 5 (4) ポリオレフィン系樹脂 (A) 94~2 重量%、ポリフェニレンエーテル系樹脂 (B) 2~94 重量%およびゴム様物質 (C) 1~50 重量%からなる組成物 (R-2) 100 重量部に対してジニトロジアミン類 (D) を 0.001~10 重量部配合してなる請求項 2 記載の熱可塑性樹脂組成物。
- 10 (5) 請求項 3 に記載の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対して、さらにポリオレフィンを 1~1800 重量部および/または弾性重合体を 1~100 重量部配合してなりかつ該ポリオレフィンの量が組成物 (R-1) のポリオレフィン系樹脂 (A) との合計量に対して 95 重量%未満である請求項 1 または 2 記載の熱可塑性樹脂組成物。
- 15 (6) 請求項 4 に記載の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対して、さらにポリオレフィンを 1~1800 重量部および/または弾性重合体を 1~100 重量部配合してなり、かつ該ポリオレフィンの量が組成物 (R-2) のポリオレフィン系樹脂 (A) との合計量に対して 95 重量%未満であり、該弾性重合体の量が
- 20 組成物 (R-2) のゴム様物質 (C) との合計量に対して 95 重量%未満である請求項 2 記載の熱可塑性樹脂組成物。
- (7) 請求項 3 に記載の組成物 (R-1) 100 重量部に対して、不飽和単量体 (L) 0.01~20 重量部を含みまたは含まざる多官能性化合物 (E) 0.01~20 重量部と、ラジカル開始剤
- 25 0.001~10 重量部とを配合して熔融混練により組成物 (R-3) を製造し、該組成物 (R-3) 100 重量部に対し、ジニトロジアミン類 (D) を 0.001~

新たな用紙

10重量部配合してなる請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

- (8) 請求項4に記載の組成物(R-2)100重量部に対して、
不飽和単量体(L)0.01~20重量部を含み又は含まざる多
官能性化合物(E)0.01~20重量部と、ラジカル開始剤
5 0.001~10重量部とを配合して、熔融混練により組成物
(R-4)を製造し、該組成物(R-4)100重量部に対し、
ジニトロジアミン類(D)を0.001~10重量部配合してな
る請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

- (9) 請求項3に記載の組成物(R-1)100重量部に対して、
10 不飽和単量体(L)0.01~20重量部を含みまたは含まざる
多官能性化合物(E)0.01~20重量部と、ラジカル開始剤
0.001~10重量部とを配合して熔融混練により組成物(R-
3)を製造し、該組成物(R-3)100重量部に対し、ジ
ニトロジアミン類(D)を0.001~10重量部、およびポリ
15 オレフィンを1~1800重量部および/または弾性重合体を
1~100重量部配合してなり、該ポリオレフィンの量が組成
物(R-1)のポリオレフィン系樹脂(A)との合計量に対し
て95重量%未満である請求項1または2記載の熱可塑性樹脂
組成物。

- 20 (10) 請求項4に記載の組成物(R-2)100重量部に対して、
不飽和単量体(L)0.01~20重量部を含みまたは含まざる
多官能性化合物(E)0.01~20重量部と、ラジカル開始剤
0.001~10重量部とを配合して、熔融混練により組成物
(R-4)を製造し、該組成物(R-4)100重量部に対し、
25 ジニトロジアミン類(D)を0.001~10重量部、およびポリ
オレフィンを1~1800重量部および/または弾性重合体
を1~100重量部配合してなり、かつ該ポリオ

レフィンの量が組成物(R-2)のポリオレフィン系樹脂(A)との合計量に対して95重量%未満であり、該弾性重合体の量が組成物(R-2)のゴム様物質(C)との合計量に対して95重量%未満である請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

5 (11) ポリオレフィンが、結晶性プロピレンホモポリマー、プロピレンとエチレンおよび／または少なくとも1種の他の α -オレフィンが6モル%以下とを共重合させた結晶性プロピレン/ α -オレフィンランダムコポリマーおよび第1セグメントとして
10 プロピレンホモポリマー部分またはエチレンおよび／または少なくとも1つの他の α -オレフィンが6モル%以下のプロピレン/ α -オレフィンランダムコポリマー部分を有し、第2セグメントとしてエチレンおよび／または少なくとも1つの他の α -オレフィンが10モル%以上のプロピレン/ α -オレフィン
15 フィンブロックコポリマーから選ばれる少なくとも1つの結晶性ポリプロピレンである請求項1または2記載の熱可塑性樹脂組成物。

(12) ポリフェニレンエーテルがポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルである請求項1または2記載の熱可塑性樹脂組成物。
20

(13) 弾性重合体がエチレン含量が15~85重量%のエチレン- α -オレフィン共重合体ゴム、エチレン含量が15~85重量%であり、非共役ジエン含量が3重量%以下のエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン3元共重合体ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン-イソプレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン-
25

- 86 / 1 -

イソプレンスチレンブロック共重合体およびその水素添加物

新たな用紙

- 86/2 -

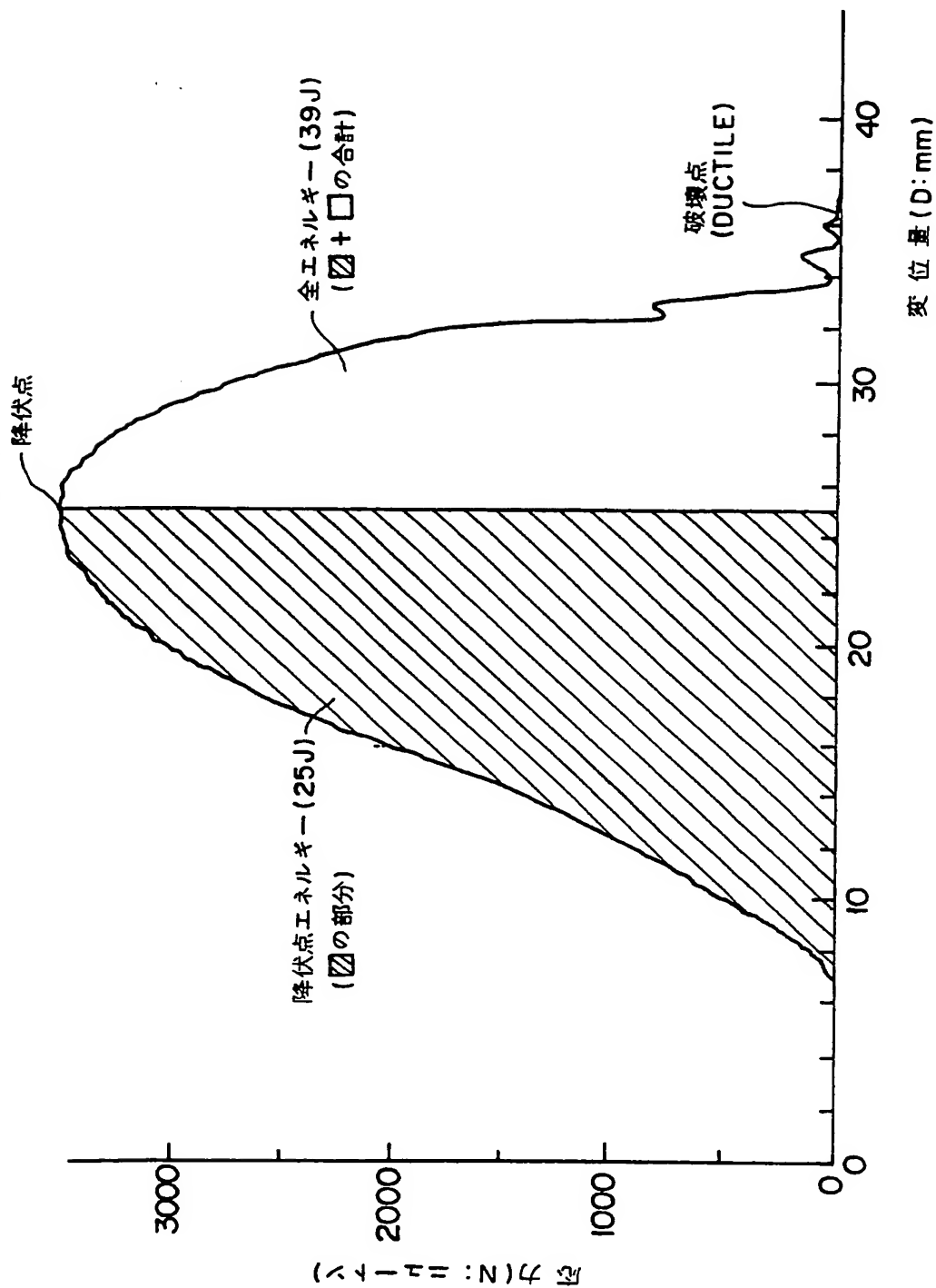
から選ばれる少なくとも1つである請求項2記載の熱可塑性樹

脂組成物。

- 04 多官能性化合物（E）が無水マレイン酸であり、不飽和単量体（L）がスチレンである請求項 1 または 2 記載の熱可塑性樹脂組成物。

1/1

第1図
面衝撃強度測定例



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/JP90/00759**

I. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="display: flex; justify-content: space-between; padding: 5px 0;"> Int. Cl⁵ C08L23/00, 51/06, 71/12, C08L25/00, 21/00, C08K5/32 </div>										
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; padding: 5px 0;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%; border: none; padding: 5px;">Classification System </td> <td style="border: none; padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="border: none; padding: 5px;">IPC</td> <td style="border: none; padding: 5px;">C08L23/00-23/36, 25/00-25/18, 51/06, C08L71/00-71/14, 7/00-21/02, C08K5/00-5/59</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; padding: 5px 0;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div>			Classification System	Classification Symbols	IPC	C08L23/00-23/36, 25/00-25/18, 51/06, C08L71/00-71/14, 7/00-21/02, C08K5/00-5/59				
Classification System	Classification Symbols									
IPC	C08L23/00-23/36, 25/00-25/18, 51/06, C08L71/00-71/14, 7/00-21/02, C08K5/00-5/59									
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <th style="width: 10%; border: none; padding: 5px;">Category ⁹</th> <th style="width: 60%; border: none; padding: 5px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 30%; border: none; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="border: none; padding: 5px; vertical-align: top;">A</td> <td style="border: none; padding: 5px;">JP, A, 61-53355 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 17 March 1986 (17. 03. 86), (Family: none)</td> <td style="border: none; padding: 5px; vertical-align: top;">1 - 14</td> </tr> </table>			Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	A	JP, A, 61-53355 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 17 March 1986 (17. 03. 86), (Family: none)	1 - 14		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³								
A	JP, A, 61-53355 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 17 March 1986 (17. 03. 86), (Family: none)	1 - 14								
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ * Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>										
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; border: none; padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="border: none; padding: 5px;">July 17, 1990 (17. 07. 90)</td> <td style="border: none; padding: 5px;">July 30, 1990 (30. 07. 90)</td> </tr> <tr> <td style="border: none; padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="border: none; padding: 5px;">Signature of Authorized officer</td> </tr> <tr> <td style="border: none; padding: 5px;">Japanese Patent Office</td> <td style="border: none;"></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	July 17, 1990 (17. 07. 90)	July 30, 1990 (30. 07. 90)	International Searching Authority	Signature of Authorized officer	Japanese Patent Office	
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report									
July 17, 1990 (17. 07. 90)	July 30, 1990 (30. 07. 90)									
International Searching Authority	Signature of Authorized officer									
Japanese Patent Office										

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 90/00759

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. CL ⁸ C 08 L 23 / 00 , 51 / 06 , 71 / 12 , C 08 L 25 / 00 , 21 / 00 , C 08 K 5 / 32		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C 08 L 23 / 00 - 23 / 36 , 25 / 00 - 25 / 18 , 51 / 06 , C 08 L 71 / 00 - 71 / 14 , 7 / 00 - 21 / 02 , C 08 K 5 / 00 - 5 / 59	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-53355 (三菱油化株式会社), 17. 3月. 1986 (17. 03. 86), (ファミリーなし)	1-14
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
17. 07. 90	30.07.90	
国際調査機関	権限のある職員	4 J 7 1 0 7
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	杉 原 進 @

